Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND, 5. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. JULI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u.ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 168 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

ČUPR, V., und J. B. PELIKÁN, Messung ohne Eichkurven 321
TRIPATHI, K. K., and D. BANERJEA, Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent. Part I. Spectrophotometric Determination of Uranium with Nicotinamidoxime. With 3 Figures in the Text 326
EBERIUS, E., und H. BOHNES, Verbesserte Herstellung und Haltbarkeit der Karl-Fischer-Lösung. Mit 2 Textabbildungen 330
MAURICE, M. J., und B. G. WIGGERS, Über die Vergleichung der Genauigkeiten von zwei Analysenmethoden 335
JACKWERTH, E., und H. SPECKER, Zur Bestimmung von Solvatationszahlen extrahierter anorganischer Verbindungen. Mit 2 Textabbildungen 340
SEN, A. B., and S. MISRA, Gravimetric Estimation of Zirconium by m-Ethyl Phenoxyacetic Acid. Part I. 343
DATTA, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VII. Spectrophotometric Determination of Thorium with Nitroso-SNADNS. With 3 Figures in the Text 347

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Archäologisches Institut der tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften, Prag

Messung ohne Eichkurven

Von
V. Čupr und J. B. Pelikán

(Eingegangen am 6. März 1958)

Physikalisch-chemische Analysen gründen sich auf die Untersuchung einer Größe M, die dem Meßwert D entspricht und zwar gemäß der eindeutigen Abhängigkeit

$$F\,(M, D) = O.$$

Entsprechende graphische Darstellungen im rechtwinkligen Koordinatensystem nennt man Eichkurven. Die Werte D können durch die verwendete Messungsart und durch die Art des Versuchsmilieus beeinflußt werden. Je mehr diese Einflüsse zur Geltung kommen, desto mehr Punkte braucht man zur Darstellung der Eichkurven.

In diesen Fällen kommen Methoden in Frage, welche ohne Eichkurven auszukommen trachten. Das einfachste von diesen Verfahren ist die Vergleichsmethode, bei welcher zum gemessenen Milieu, das eine unbekannte Menge M_x enthält, eine bekannte Menge M_z zugegeben wird.

Auf Grund der Proportion

$$M_z : (M_z + M_x) = D_z : D_{(z+x)} \tag{1}$$

wird der gesuchte Wert M_x berechnet. Die Anwendung der Proportion setzt lineare Abhängigkeit zwischen den Größen M und D voraus, was durch eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht, veranschaulicht wird. Diese Voraussetzung ist nicht immer erfüllt, die erwähnte Vergleichsmethode allein kann aber über die Gültigkeit der Voraussetzung nicht entscheiden.

In der vorliegenden Mitteilung beseitigen wir diesen Mangel der Vergleichsmethode, wobei wir uns auf solche Fälle beschränken, in denen man die durch die Abhängigkeit $F\,(M, D) = O$ gegebene Kurve mit genügender Genauigkeit durch die quadratische Gleichung

$$D = a_0 M + a M^2 \tag{2}$$

ausdrücken kann. Der Koeffizient a_0 soll einen positiven Wert besitzen. Der Koeffizient a kann einen positiven oder negativen Wert haben, so daß es sich bei der Beobachtung von unten entweder um eine konvexe

oder um eine konkave Kurve handeln kann. Beide Kurven schmiegen sich an die Gerade an, welcher die Gleichung

$$D_{\text{lin}} = a_o M \tag{3}$$

zukommt. Die Berechnung wird vereinfacht, wenn diese Gerade durch den Koordinatenursprung geht. Dies kann in den meisten Fällen durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen erreicht werden.

Gemäß Gl. (2) entspricht dem bekannten Wert M_z die Größe D_z; es gilt also die Beziehung

$$D_z = (a_o + a\, M_z)\, M_z. \tag{4}$$

Nach Zugabe der unbekannten Menge M_x zu der bekannten Menge M_z, entspricht also dem Werte $(M_x + M_z)$ auf Grund derselben Beziehung die Größe

$$D_l = (M_z + M_x)\,[a_o + a\,(M_z + M_x)], \tag{5}$$

wogegen es sich bei der Beziehung (3) um die Größe

$$(D_1)_{\text{lin}} = a_o\,(M_z + M_x) \tag{6}$$

handeln würde. Die gesuchte Größe M_x ergibt sich bei

$$D_z = a_o\, M_z$$

aus der Proportion

$$M_z : D_z = (M_x + M_z) : (D_1)_{\text{lin}} = a_o \tag{7}$$

oder aus der Beziehung

$$M_x = M_z\, \frac{(D_1)_{\text{lin}} - D_z}{D_z},$$

die man auf die Form

$$M_x = M_z\, \frac{D_1 - D_z}{D_z} + \frac{M_z}{D_z}\,[a_o\,(M_z + M_x) - D_1] \tag{8}$$

bringen kann.

Damit ist für den Fall der quadratischen Abhängigkeit $F\,(M, D) = O$ gezeigt, daß man zur Berechnung der gesuchten Größe M_x nicht mit dem ersten Glied allein auskommt, welches gewöhnlich bei der Vergleichsmethode angewendet wird. Es ist vielmehr notwendig, ein weiteres Glied beizufügen, welches wir als Korrektionsglied bezeichnen. Die Gl. (8) bleibt aber nach den bisherigen Erfahrungen ungelöst, solange wir den Wert des unbekannten Koeffizienten a_o nicht kennen. Da jedoch zu seiner Bestimmung die Angaben D_1 und D_z allein nicht genügen, muß eine weitere Messung vorgenommen werden und zwar mit dem Werte

$$(p_z\, M_z + p_x\, M_x),$$

welchem laut Beziehung (2) die Größe

$$D_p = (p_z M_z + p_x M_x) [a_o + a (p_z M_z + p_x M_x)] \tag{9}$$

zukommt.

Aus den Gl. (4), (5) und (9) leiten wir die Beziehung

$$D_p - D_1 - D_z = \Delta_p = a_o [M_z (p_x - 1) + M_z (p_z - 2)]$$
$$+ a [M_z^2 (p_z^2 - 2) + M_x^2 (p_x^2 - 1) + 2 M_x M_z (p_z p_x - 1)] \tag{10}$$

ab, die man durch entsprechende Wahl von p_z und p_x vereinfachen kann. Man trifft diese Wahl, ohne den Sinn unserer Methode einzuschränken, so, daß sie zur Eliminierung des Koeffizienten a_o führt. Das geschieht, indem man

$$p_x = 1, \quad p_z = 2 \tag{11}$$

setzt, so daß die Gl. (9) in die Form

$$(2 M_z + M_x) [a_o + a (2 M_z + M_x)] = D_2 \tag{12}$$

und die Gl. (10) in

$$D_2 - D_1 - D_z = \Delta = 2 a M_z (M_z + M_x) \tag{13}$$

übergehen. Daraus ist ersichtlich, daß man den Koeffizienten a durch den experimentell zugänglichen Wert Δ und die Größen M_z und M_x ausdrücken kann. Wenn man diese in die Beziehung

$$a M_x - \frac{D_1}{M_z + M_x} + \frac{D_z}{M_z} = O \tag{14}$$

einsetzt, welche man aus den Gl. (4) und (5) durch Eliminierung von a_o erhält, dann ergibt sich die Gleichung

$$M_x (\Delta + 2 D_z) - 2 M_z (D_1 - D_z) = O,$$

oder weiter die Beziehung

$$M_x = 2 M_z \frac{D_1 - D_z}{D_2 - D_1 + D_z}, \tag{15}$$

welche in der Form

$$M_x = M_z \frac{D_1 - D_z}{D_z} - M_z \frac{D_1 - D_z}{D_z} \frac{\Delta}{\Delta + 2 D_z} \tag{16}$$

geschrieben werden kann.

Das Korrektionsglied in der Gl. (16) ist $\frac{\Delta}{\Delta + 2 D_z}$ — das Vielfache des ersten Gliedes. Bleibt man also bei der Vergleichsmethode bzw. bei der Berechnung der Größe M_x nach dem ersten Glied der Gl. (16), begeht man einen relativen Fehler $\frac{\Delta}{\Delta + 2 \Delta_z}$.

Die Genauigkeit der Berechnung der gesuchten Größe M_x laut Beziehung 15 ist durch unsere Voraussetzung begrenzt, daß die Abhängigkeit $F(M, D) = O$ durch die quadratische Gl. (2) gegeben ist. Dies gilt bei $D_z < D_1 < D_2$ ohne großen Fehler für einen passend kleinen Wert des Verhältnisses $\frac{\Delta}{D_z}$. Unsere Erfahrungen sprechen für den Wert $\frac{\Delta}{D_z} < 0{,}5$, so daß das zweite Glied der Gl. (16) kleiner ist, als etwa ein Fünftel des ersten Gliedes. Ist das Verhältnis größer als 0,5, empfiehlt es sich, das Messen in so verengtem Bereich $(O - D_2)$ zu wiederholen, daß man zu dem Verhältnis $\frac{\Delta}{D_z} < 0{,}5$ gelangt und damit auch zu der quadratischen Beziehung zwischen den untersuchten Größen M und D.

Die Richtigkeit des oben begründeten Rechenverfahrens haben wir an Hand der Resultate der nephelometrischen bzw. turbidimetrischen Bestimmung von Phosphaten überprüft. Dazu wurde die Trübung, die durch die Phosphomolybdatmethode in Anwesenheit von Pyridin entstanden ist, ausgenutzt[1]. Die Lichtabsorption der trüben Lösungen wurde mit Photozellen bzw. mit dem durch sie fließenden Strom verfolgt, der von dem entsprechend empfindlichen Galvanometer abgelesen worden ist.

Tabelle

M_z	100	60	30	80	100
D_z	45	28	14	36	43
D_1	80	58	32	84	64
D_2	95	75	44	96	87
Δ	−30	−11	−2	−24	−21
$\frac{\Delta}{D_z}$	0,66	0,39	0,14	0,67	0,35
$(M_x)_{\text{itn}}$	78	64	38	106	49
M_x	117	79	41	160	63
$(M_x)_{\text{th}}$	120	80	40	160	60

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Bezeichnungen in der Tabelle haben folgende Bedeutungen:

D_z ist die Galvanometeranzeige, welche dem bekannten M_z (μg P_2O_5) entspricht. D_1 ist die Galvanometeranzeige für die Menge M_z, zu welcher die unbekannte Menge M_x (μg P_2O_5) zugegeben worden ist. D_2 ist die entsprechende Anzeige für die Menge $(2M_z + M_x)$, $\frac{\Delta}{D_z} = \frac{D_2 - D_1 - D_z}{D_z}$, M_x wird aus der Beziehung (16) berechnet. $(M_x)_{\text{th}}$ ist die auf unabhängigem gravimetrischem Wege bestimmte Menge.

Aus der Tabelle ist die gute Übereinstimmung zwischen dem bestimmten Wert M_x und dem Wert $(M_x)_{\text{th}}$ sichtbar, welcher aus der unabhängigen

gravimetrischen Analyse zu erwarten ist, solange das Verhältnis $\frac{\Delta}{D_z}$ kleiner als 0,5 ist. Die Ergebnisse $(M_x)_{\text{lin}}$, welche in denselben Fällen durch die einfache Vergleichsmethode ermittelt worden sind, sind meistens zu niedrig, mit Ausnahme jener Messungen, wo Δ sehr klein ist, wie wir schon in den vorhergehenden Berichten gezeigt haben[2].

Zusammenfassung

Die analytische Vergleichsmethode ist auf dem Vergleich einer gesuchten Menge M_x mit einer bekannten Menge M_z gegründet und fordert gemäß Gl. (1) zwei Messungen, welche zu den Angaben D_z und D_{z+x} führen. Dabei kann man nicht darüber entscheiden, ob die vorausgesetzte lineare Abhängigkeit zwischen den Größen M und D erfüllt ist. Darum wurde diese Methode mit der Angabe D_2 ergänzt welche für die Menge $2\,M_z + M_x$ gemessen ist, welche unter Berücksichtigung der quadratischen Gl. (4), (5), (12) eine wesentlich höhere Genauigkeit ermöglicht. Dazu wurde durch Gl. (9), (10) und (11) für die Größe D_2 das Verhältnis $2\,M_z : M_x$ begründet und die Beziehungen 15 bzw. 16 abgeleitet, deren Richtigkeit durch nephelometrische bzw. turbidimetrische Bestimmung von Phosphaten für 3 Messungsreihen mit verschiedener Versuchsmethodik bestätigt wurde.

Aus der Tabelle ist die gute Übereinstimmung zwischen dem bestimmten Wert M_x und dem Wert $(M_x)_{\text{th}}$ sichtbar, welcher aus der gravimetrischen Analyse erwartet wurde, solange das Verhältnis $\frac{\Delta}{D_z}$ den Wert 0,5 nicht überschreitet. Dagegen sind die Resultate $(M_x)_{\text{lin}}$, welche in denselben Fällen durch die bisherige einfache Vergleichsmethode erhalten worden sind, insgesamt zu niedrig. Ist das angeführte Verhältnis größer als 0,5, empfiehlt es sich, das Messen in so verkleinertem Bereich $(O - D_2)$ zu wiederholen, daß man zu dem Verhältnis $\frac{\Delta}{D_z} < 0{,}5$ gelangt und damit auch zu der quadratischen Beziehung zwischen den untersuchten Größen M und D.

Literatur

[1] Čupr, V.: Détermination néphélométrique du phosphore et des phosphates Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, Brno, Nr. 313 (1948). — [2] Čupr, V.: Méthode servant à la simplification des mesures exigeant un réseau de courbes de calibrage. Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, Brno, Nr. 366 (1955).

Dr. J. B. Pelikán, Archäologisches Institut der čsl. Akademie der Wissenschaften, Prag III, Letenská 4 (Tschechoslowakei)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32, India

Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent

Part I

Spectrophotometric Determination of Uranium with Nicotinamidoxime

By

K. K. TRIPATHI and D. BANERJEA

With 3 Figures in the Text

(Received February 20, 1959)

In continuation of the previous work carried out in this laboratory on the analytical applications of salicylamidoxime[1–3] the reactions of nicotinamidoxime with various metallic ions have been investigated, which has given promising results in several cases. The use of this reagent for the spectrophotometric determination of uranium, making use of the yellow colour formed in alkaline medium, is described in this paper.

I. Apparatus, Reagents and Solutions

All the absorption measurements were carried out in a Unicam SP 600 spectrophotometer using cells of suitable thickness, 5 mm, 10 mm, or 20 mm, as was necessary.

Measurements of p_H were made with a Cambridge p_H-meter (Bench pattern) using a 'glass' or an 'alki-glass' electrode, depending on the p_H, in combination with a saturated calomel electrode, set against standard buffers of known p_H.

Nicotinamidoxime was prepared from 3-cyanopyridine and hydroxylamine in alkaline (Na_2CO_3) aqueous-alcoholic medium under pressure at about 90°C[4]. The crude material was recrystallized several times from alcohol, until a pure product was obtained melting at 128°C.

A stock solution of uranyl nitrate was prepared by dissolving reagent grade $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in distilled water containing some nitric acid, and was standardized gravimetrically as the oxinate.

All other chemicals used were of reagent quality (G. R. — E. Merck or A. R. — B. D. H.).

II. Uranium(VI)-Nicotinamidoxime System

Absorption Spectrum. This is shown in Fig. 1 along with that of the reagent blank. All subsequent measurements were made at 400 mμ against water blank, where the uranium(VI) complex absorbs appreciably while the reagent does not.

Effect of p_H. Twenty five millilitres of solutions containing 0.5 mg of uranium(VI) and a large excess of the reagent were prepared having

different p_H values and the optical densities measured at 400 mμ against water blank. The results are shown in Fig. 2, from where the optimum p_H range appears to be 10.9 to 11.5.

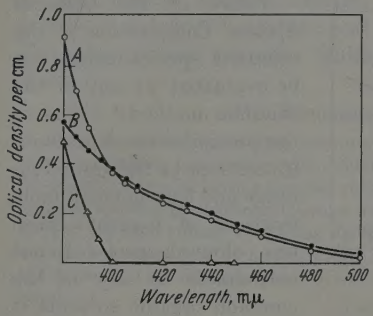


Fig. 1

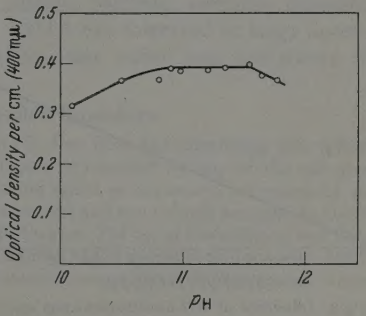


Fig. 2

Fig. 1. Absorption spectra of U^{VI}-nicotinamidoxime system *A*, *B*. (UO_2^{2+}, $8.4 \cdot 10^{-5}$ M; nicotinamidoxime, $2.6 \cdot 10^{-2}$ M). *A* p_H 11.64; *B* p_H 10.80; *C* absorption spectrum of $2.6 \cdot 10^{-2}$ M nicotinamidoxime (p_H 10.60)

Fig. 2. Effect of p_H on absorption of U^{VI}-nicotinamidoxime system

Influence of Reagent Concentration. This is shown in Table 1.

Thus, a large excess, of the reagent, at least 500 times the molar proportion of uranium, is essential for the maximum development of the colour under the optimum conditions. It has also been observed that increasing the ionic strength of the medium by adding excess KCl has absolutely no effect on the colour intensity.

Table 1

Uranium(VI), $8.4 \cdot 10^{-5}$ M; p_H, 11.2 ± 0.06; temp., 31°C

Mole ratio of nicotinamidoxime to uranium	Optical density per cm, 400 mμ	Mole ratio of nicotinamidoxime to uranium	Optical density per cm, 400 mμ
35	0.135	500	0.425
175	0.340	700	0.430
350	0.395	1400	0.430

Rate of Reaction and Stability of the Colour. Under optimum conditions the colour develops instantaneously. At room temperature the colour is stable for over an hour; the optical density decreases by about 2.5% in 4 hours.

Effect of Temperature. Under optimum conditions the colour intensity remains unaltered in the temperature range of 10—40°C.

Beer's Law. The system adheres to Beer's law in the range of 5—40 ppm of uranium (Fig. 3, p. 328), with an optimum range of 8—40 ppm of the metal as evaluated from a RINGBOM's plot[5].

Sensitivity (SANDELL[7]). The colour reaction is highly sensitive (0.045 μg uranium per cm^2).

The visual identification limit for uranium is 5 μg per ml ($1:2 \cdot 10^5$).

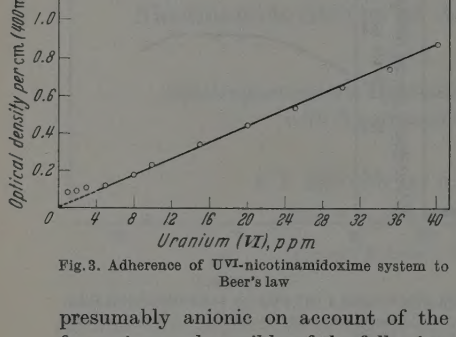


Fig. 3. Adherence of U^{VI}-nicotinamidoxime system to Beer's law

Nature of the Coloured Species. Composition of the coloured species could not be evaluated by any of the common methods[8] owing to the precipitation of uranium in solutions at the desired p_H range and having small mole fractions of reagent. Since the coloured species is not extractable by any of the common organic solvents it is surely of an ionic nature, presumably anionic on account of the high p_H range needed for its formation, and possibly of the following type:

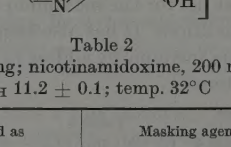


Table 2

Uranium(VI), 0.5 mg; nicotinamidoxime, 200 mg; vol. 25 ml; p_H 11.2 ± 0.1; temp. 32° C

Ion	Added as	Masking agent	Tolerance limit, mg
PO_4^{3-}	Na_2HPO_4	None	0.5
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	None	1.0
CN^-	KCN	None	10.0
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	31.0
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	15.0
Sb^{3+}	$SbCl_3$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	30.0
Sn^{4+}	$SnCl_4$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	50.0
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	13.0
Be^{2+}	$Be(NO_3)_2$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	1.0
Ti^{4+}	$TiO(SO_4)$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	10.0
Zr^{4+}	$ZrOCl_2$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	11.0
Th^{4+}	$Th(NO_3)_4$	$C_4H_4O_6^{2-}$, 500 mg	12.0
Ce^{3+}	$Ce(NO_3)_3$	EDTA, 250 mg	15.0
La^{3+}	$La(NO_3)_3$	EDTA, 250 mg	15.0
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2$	EDTA, 250 mg	5.0
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2$	EDTA, 250 mg	10.0

Vanadium(V), iron(III) and copper(II) interfere seriously and could not be masked effectively.

This is supported by the fact that salicylamidoxime[1] forms an analogous compound.

Effect of Diverse Ions. Of the various anions tested chloride, nitrate, sulfate, fluoride, oxalate, acetate, citrate, tartrate, arsenite, arsenate, borate, molybdate, tungstate, and EDTA are tolerated in large excess. The approximate tolerance limits for some other ions are shown in Table 2.

III. Recommended Procedure

An acid solution containing uranium(VI), free from the interfering ions (phosphate, vanadate, iron and copper, which can be removed by any of the common methods[6]) is treated with a suitable masking agent as necessary, an excess of an aqueous solution of nicotinamidoxime was added and the volume brought to about 80% of the final volume by adding distilled water. The p_H of the solution was then adjusted to about 11.2 by adding alkali, diluted to the requisite volume with distilled water, and the optical density of this solution measured at 400 mμ against water blank.

Summary

Uranium(VI) has been found to give a yellow colour with nicotinamidoxime in alkaline medium which is highly satisfactory for the spectrophotometric estimation of the metal. The optimum p_H for development of the colour is 10.9—11.5 in presence of a large excess of the reagent, at 10—40° C. The colour intensity is measured at 400 mμ. Sensitivity is 0.045 μg uranium per cm^2, with a visual identification limit of 5 μg uranium per ml. Beer's law is obeyed in the range of 5—40 ppm of the metal with an optimum range of 8—40 ppm. The colour is stable for at least one hour. All the common anions are without effect, excepting however, phosphate, carbonate, and cyanide which are tolerated only in traces. Use of tartrate or EDTA helps to mask effectively all the interfering cations excepting copper, iron and vanadium.

Acknowledgement. The authors wish to express with appreciation their indebtedness to Prof. P. RÂY, M. A., F. N. I., formerly Professor of Inorganic Chemistry and Director, Indian Association for the Cultivation of Science, for his keen interest and for providing all the facilities of the laboratory during the course of the investigations reported here.

References

[1] BANDYOPADHAYAY (BANERJEA), D.: J. Indian chem. Soc. **33**, 269, 276 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 118 (1957). — [2] BANDYOPADHAYAY (BANERJEA), D., and P. RÂY: J. Indian chem. Soc. **33**, 21, 65 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 117, 118 (1957). — [3] BANERJEA, (BANDYOPADHAYAY), D.: Z. analyt. Chem. **159**, 123 (1957). — [4] MICHAELIS, L.: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3439 (1891); cf. Beilsteins Hdb. org. Chem., Bd. **22**, p. 41. — [5] RINGBOM, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39). — [6] RODDEN, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. New York: McGrow-Hill Book Co., Inc., 1950, pp. 14—44. — FISHER, S., and R. KUNIN: Analyt. Chemistry **29**, 400 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **159**, 158 (1957/58). — SEIM, H. J., R. J. MORRIS and D.W. FREW: Analyt. Chemistry **29**, 443 (1957); cf. Z. analyt. Chem.

158, 381 (1957). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Edit. New York: Interscience Publishers, Inc., 1950, p. 50. — [8] Vosburgh, W. C., and G. R. Copper: J. Amer. chem. Soc. 63, 437 (1941). — Yoe, J. H., and A. L. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 16, 111 (1944). — Harvey, A. E., and D. L. Manning: J. Amer. chem. Soc. 72, 4488 (1950).

Dr. D. Banerjea, Research Officer, Dept. of Inorganic & Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32, India

---

Aus dem Laboratorium der AG. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Duisburg-Hamborn

Verbesserte Herstellung und Haltbarkeit der Karl-Fischer-Lösung*

Von

E. Eberius und H. Bohnes

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1959)

Bekanntlich besteht die zur maßanalytischen Bestimmung des Wassers dienende Karl-Fischer-Lösung (KFL) aus Jod, Schwefeldioxyd, Pyridin und Methanol[3]. Die beiden letztgenannten sind Lösungs- und Stabilisierungsmittel für die Redoxkomponenten Jod und Schwefeldioxyd und sind außerdem nötig zum Binden der bei der Umsetzung der KFL mit Wasser entstehenden sauren Reaktionsprodukte.

Die Bunsengleichung

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ,$$

die streng für Umsetzungen in wäßriger Lösung gilt, hat für die Umsetzung des Wassers mit KFL, die in nichtwäßriger Lösung vor sich geht, nur formal-analoge Bedeutung. Hier entspricht das Äquivalenzverhältnis zwischen Jod und Wasser nicht dem der Bunsengleichung von $1\,H_2O:0{,}5\,J_2$, sondern ist abhängig vom Pyridin/Methanol-Verhältnis. Bei der üblichen Zusammensetzung der KFL entspricht das Äquivalenzverhältnis ungefähr $1\,H_2O:1{,}5\,J_2$, d.h. 18 g Wasser verbrauchen etwa 381 g Jod[1b].

Wassergehalt der Komponenten

Damit das Jod durch eingeschlepptes Wasser nicht nutzlos verzehrt wird, müssen die mengenmäßig vorherrschenden Komponenten Methanol und Pyridin möglichst wasserfrei sein. Enthalten diese Substanzen zusammen nur 0,1% Feuchtigkeit, so werden je Liter KFL etwa 19 g Jod,

---

* Vortrag, gehalten auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker — Fachgruppe „Analytische Chemie" am 25. Oktober 1958 in Marburg/Lahn.

das sind ungefähr 20% der zur Präparation vorgesehenen Jodmenge intern verbraucht. Daher sollte der Wassergehalt des Methanols + Pyridins 0,02% nicht übersteigen.

Trocknen mit wasserfreiem Kupfer- oder Natriumsulfat mit anschließendem Abdestillieren unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und unter Verwerfen des Vorlaufs und des Rückstandes ist langwierig und unwirtschaftlich. Außerdem droht beim Abmessen und Umfüllen der Destillate sowie bei der endgültigen Präparation der KFL stets die Wasseraufnahme aus der Luft, denn der Ausschluß der Luftfeuchtigkeit seitens des analytischen Gehilfen versteht sich nicht immer von selbst.

Schnellentwässerung

Nun hat sich bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus gezeigt, daß bei Ersatz des Jods durch Brom das zu titrierende Wasser ebenso schnell verbraucht wird, daß aber eine Brom-KFL rasch unbrauchbar wird, weil das Methanol der KFL die Rolle des Wassers übernimmt, selbstverständlich gemildert und langsamer reagierend. Hiervon ausgehend bot sich ein neuer Weg zum schnellen und sicheren Entwässern. Durch Zugabe von Brom zu schwefeldioxydhaltigem Methanol/Pyridin wird dessen Wasser sofort vernichtet. Der unvermeidbare Überschuß an Brom wird in einigen Minuten vom Methanol aufgezehrt, so daß bei der Weiterverarbeitung zur fertigen KFL keine Titerstörungen zu befürchten sind[2].

In praxi gießt man zunächst Methanol und Pyridin mit nicht mehr als 0,2% Wasser zusammen und gibt dann je Liter Gemisch etwa 50 ml einer Lösung von 40 g Schwefeldioxyd in 500 ml Pyridin zu. In dieser noch wasserhaltigen Mischung werden 2—3 g Jod je Liter gelöst. Das Jod wird sofort zu gelblichem Pyridiniumjodid umgesetzt. Nun wird unter schwachem Rühren solange Brom zugetropft, bis nach dem Verzehr des Wassers durch das Brom Jod frei wird gemäß

$$2\,J^- + Br_2 = J_2 + 2\,Br^-.$$

Die Lösung färbt sich schwach mahagonibraun. Der Endpunkt der Bromzugabe und damit der Entwässerung wird dadurch farbkräftiger markiert als durch das Brom allein. Das Jod ist gleichzeitig Indicator und wirksamer Bestandteil der zukünftigen KFL. Nach dieser Entwässerung werden die erforderlichen Mengen an Schwefeldioxyd und Jod zugefügt.

Als Vorsignal empfiehlt sich die Zugabe von Lanacylviolett als Indicator. 10 mg/l färben die Ausgangslösung violett. Nach Zugabe von etwa zwei Dritteln des benötigten Broms wird die Lösung entfärbt. Jetzt weiß man, wieviel Brom noch zugesetzt werden muß, bis das

freiwerdende Jod das Ende der Präparation anzeigt. Eine solche Lösung ist völlig wasserfrei.

Für 0,1% Wasser in einem Liter Gemisch werden 5—6 g ≈ 2 ml flüssiges Brom benötigt. Man braucht mehr als die dem Wasser entsprechende Menge, weil etwas Methanol mitreagiert, bedingt durch die überhöhte Konzentration des Broms an der Eintropfstelle, und weil etwaige Homologen des Pyridins (Picolin, Collidin und Lutidin) Brom verbrauchen. Diese neigen leichter zur Kernsubstitution als Pyridin. Sie sind durch ihre allmähliche Umsetzung mit dem Jod der KFL an deren Titerschwund beteiligt. Da sie durch Brom sofort unschädlich gemacht werden, ist eine bromentwässerte KFL entsprechend titerbeständiger als eine destillativ entwässerte.

Methanol und Methanolersatz

Weit stärker ist jedoch die Titerminderung durch die unvermeidbare Umsetzung des Jods mit dem Methanol der fertigen KFL. Jod und Schwefeldioxyd nebeneinander in Methanol reagieren miteinander. Seltsamerweise wird dieser Vorgang durch Pyridin inhibiert, obgleich das Nebeneinander von Jod und Schwefeldioxyd in Pyridin ebenfalls instabil ist[1a].

Weniger reaktionsfreudig als Methanol ist das leider mehrfach teurere Methylcellosolve (Monomethyläther des Äthylenglykols), über dessen Bewährung während einer 15jährigen Verwendung im Laboratorium der Shell Development Co. Peters u. Jungnickel[4] 1955 berichteten. Nach ihren Erfahrungen ist eine mit Cellosolve statt mit Methanol hergestellte KFL titerbeständiger, weniger geneigt zu Nebenreaktionen und exakter im Umschlag bei der direkten Dead stop-Titration. Cellosolve soll nicht mehr als 0,1% Wasser enthalten, ein Überschuß wird durch Destillation unter Verwerfen eines Vorlaufes von 5 Vol-% beseitigt.

Nach Peters u. Jungnickel wird die KFL hergestellt durch Auflösen von 133 g Jod in 425 ml Pyridin und Zugabe von 425 ml Cellosolve, gefolgt vom schrittweisen Einrühren von 70 ml flüssigem Schwefeldioxyd in die eisgekühlte Flüssigkeit. Eine solche KFL hat einen Titer von angenähert 6 mg Wasser je Milliliter.

Entwässerung von Cellosolve und Titerbeständigkeit

Bereits 1955 wurde die mit Cellosolve stabilisierte KFL in die ASTM-Vorschrift zur Wasserbestimmung in Lösungs- und Verdünnungsmitteln für Lacke aufgenommen. Nach dieser Vorschrift wird durch azeotrope Destillation unter Zusatz von Benzol entwässert.

Nunmehr war zu prüfen, ob sich das Bromieren zum Entwässern von Cellosolve eignet. Diese Untersuchung konnte mit einem Nacharbeiten

der Befunde von PETERS u. JUNGNICKEL verknüpft werden, wobei außer Methyl- auch Äthylcellosolve herangezogen wurde.

Die Abb. 1 und 2 zeigen den Titerabfall von KFL-Präparationen folgender Zusammensetzung mit:

1. Methanol, destillativ gereinigt (getrocknet über Na_2SO_4, dest. mit Benzol), drei KFL mit theor. Titer von 3,6 mg H_2O/ml,
2. Methanol, bromiert, theor. Titer von 3,6 mg H_2O/ml,
3. Methylcellosolve, bromiert, theor. Titer 3,6 mg H_2O/ml,
4. Äthylcellosolve, bromiert, theor. Titer 3,8 mg H_2O/ml,
5. Methanol, destillativ gereinigt (getrocknet über Na_2SO_4, dest. mit Benzol), drei KFL mit theor. Titer von 7,3 mg H_2O/ml,
6. Methanol, bromiert, theor. Titer 7,3 mg H_2O/ml,
7. Methylcellosolve, bromiert, theor. Titer 7,3 mg H_2O/ml,
8. Äthylcellosolve, bromiert, theor. Titer 7,3 mg H_2O/ml.

Der Titerberechnung wurde die Beziehung 1 H_2O:1,5 J_2 zugrunde gelegt. Die Lösungen 1—4 mit 77 g Jod/l entsprechen dem üblichen Titer, die Lösungen 5—8 mit 154 g Jod/l waren doppelt so stark, um die Beständigkeit bei hohem Jodangebot zu prüfen. Angegeben sind die prozentualen Titerverluste bis zum 20. Tag, was ungefähr der Verbrauchsdauer eines größeren Ansatzes entspricht, und bis zum 40. Tag.

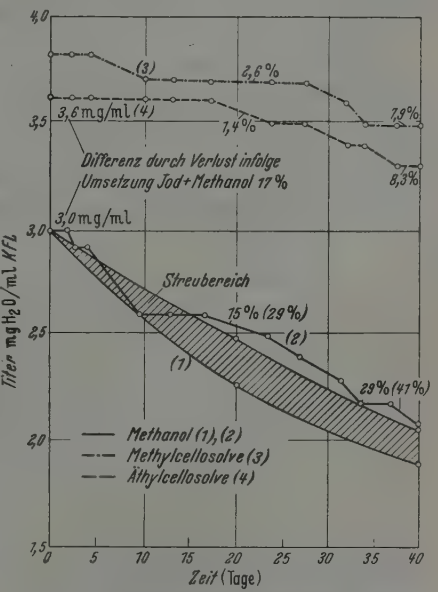


Abb. 1. Titerbeständigkeit bei üblichem Jodgehalt

Abb. 1 zeigt, daß allein durch die Umsetzung des Jods mit dem Methanol nicht der vorgesehene Titer von 3,6 sondern nur von 3,0 mg H_2O/ml erreicht wird, was einem Verlust von 17% entspricht. Die Lösungen nach (*1*) fallen in einem breiten Streubereich bis auf 2,1 mg H_2O/ml ab. Die bromierte Lösung nach (*2*) verliert bis zum 20. Tag 15% ihres Ausgangs- und 29% ihres theor. Titers, bis zum 40. Tag 29% ihres Ausgangs- und 41% ihres theor. Titers. Ihre Abfallkurve liegt am oberen Rande des Streubereichs der Lösungen mit destillativ gereinigtem Methanol. Offenbar werden durch das Bromieren nicht allein Wasser sondern auch andere, titermindernde Faktoren ausgeschaltet.

Bei den Cellosolve-Lösungen (*3*) und (*4*) decken sich theoretischer und Anfangstiter. Die Titerminderungen liegen bei 1,4 bzw. 2,5% (20 Tage) und 8,3 bzw. 8,0% (40 Tage).

Abb. 2 ist gleicherweise zu lesen. Auch hier tritt ein hoher Anfangsverlust bei den Methanollösungen auf. Bemerkenswert ist die Titerkonstanz der bromierten Methanollösung (*6*) bis zum 20. Tage und der bromierten Cellosolve-Lösungen (*7*) und (*8*) bis zum 40. Tage. Methyl- und Äthylcellosolve-Lösungen sind sowohl bei niedrigem wie hohem Titer praktisch gleichwertig. In der Beständigkeit sind sie den Methanollösungen überlegen.

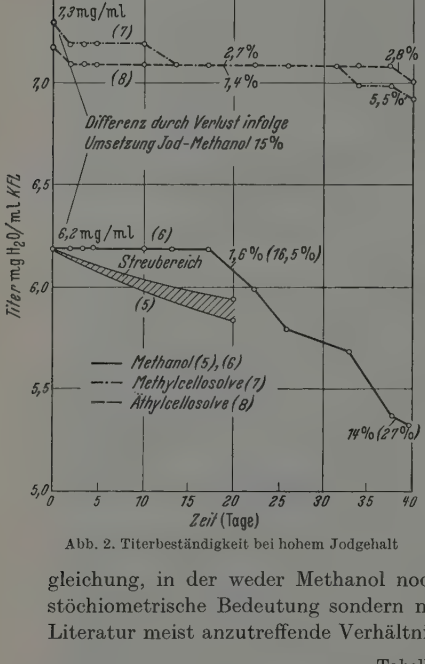


Abb. 2. Titerbeständigkeit bei hohem Jodgehalt

Verglichen mit den von Peters u. Jungnickel mitgeteilten Werten (Angaben im Text) sind die bromierten Lösungen noch beständiger, wie die Tabelle zeigt.

Bemerkung zur Stöchiometrie

Legt man zur Berechnung der Wasser/Jod-Äquivalenz das der Bunsengleichung entsprechende Verhältnis $H_2O : J_2 = 1 : 0{,}5$ zugrunde, so müßte man den 3fachen Wert der experimentell gefundenen Cellosolve-Titer finden. Daher hat die Bunsengleichung, in der weder Methanol noch Pyridin vertreten sind, keine stöchiometrische Bedeutung sondern nur Modellwert. Auch das in der Literatur meist anzutreffende Verhältnis $H_2O : J_2 = 1 : 1$, errechnet unter

Tabelle

Alter in Tagen	Titerminderung in Prozenten					
	P. u. J.	Bromiert		P. u. J.	Bromiert	
	Me—C	Me—C	Ae—C	Me—C	Me—C	Ae—C
Ausgangswert mg H_2O/ml	4,3	3,8	3,6	6,6	7,3	7,2
10	5	2,3		8	1,5	1,4
20	8	2,5	1,4	9	2,7	1,4
30	9	6	6	11	2,7	1,4

Berücksichtigung eines zusätzlich verbrauchten Moles Methanol, gibt die Beziehungen nur unvollkommen wieder. Legt man dagegen das Verhältnis $H_2O : J_2 = 1 : 1{,}5$ zugrunde, so stimmen die mit Cellosolve-Lösungen gefundenen Anfangstiter befriedigend mit den errechneten überein.

Zusammenfassung

Das Bromieren mit oder ohne Indikation mit Lanacylviolett und Jod entwässert die Lösungsmittelkomponenten schnell und völlig und macht die jodverzehrenden Pyridin-Homologen unschädlich. Das Verfahren ist nicht allein auf die von K. FISCHER angegebene Kombination Methanol/Pyridin sondern ebenso auf Methyl- und Äthylcellosolve als Methanolvertreter anwendbar. Die von PETERS u. JUNGNICKEL gefundene Stabilisierung der Fischer-Lösung durch Cellosolve konnte bestätigt werden.

Literatur

[1] EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung, Monographie Nr. 65, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1958, a) S. 41 ff., b) S. 49. — [2] EBERIUS, E., u. W. KOWALSKI: Chemiker-Ztg. **81**, 79 (1957). — [3] FISCHER, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936). — [4] PETERS, E. D., u. J. L. JUNGNICKEL: Analyt. Chemistry **27**, 450 (1955); vgl. diese Z. **149**, 141 (1956).

Dr. E. EBERIUS, Duisburg-Hamborn, Weseler Str. 1

Zentral-Analytisches Laboratorium und Mathematisch-Statistische Abteilung der N. V. Onderzoekingsinstituut „Research" (A. K. U. und damit verbundene Gesellschaften), Arnhem, Niederlande

Über die Vergleichung der Genauigkeiten von zwei Analysenmethoden

Von

M. J. MAURICE und B. G. WIGGERS

(Eingegangen am 26. Februar 1959)

In früheren Mitteilungen[1,3] ist schon gezeigt worden, daß die Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie gewisse Vorteile hat und daß es möglich ist, mit Hilfe dieser Methoden Folgerungen zu ziehen, zu denen man in anderer Weise kaum oder gar nicht gelangen kann.

In dieser Arbeit soll nun wieder über die Verwendung dieser Methoden in der analytischen Chemie berichtet werden und zwar über die Vergleichung der Genauigkeiten von zwei Analysenmethoden.

Das Vergleichen der Genauigkeiten von zwei Analysenmethoden ist ziemlich einfach, wenn nach beiden Methoden mehrere Ergebnisse von Wiederholungen vorliegen, die sich auf dasselbe Variationsgebiet von Konzentrationen bzw. Mengen beziehen. Es ist dann empfehlenswert, die Standardabweichung als Maß für die Genauigkeit zu benutzen. Werden also die Standardabweichungen der nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse berechnet, so lassen diese Standardabweichungen

sich mittels des F-Testes miteinander vergleichen. In dieser Weise ist es möglich, die Frage zu beantworten, ob die Ergebnisse von Methode A genauer sind als die von Methode B oder nicht. Diese einfache Vergleichung mittels des F-Testes ist aber nur dann möglich, wenn die Anzahl der Freiheitsgrade der beiden Standardabweichungen genau bekannt ist. Das Problem der Vergleichung der Standardabweichungen wird aber schwieriger, wenn nach einer Methode keine Wiederholungen durchgeführt worden sind, d.h. wenn nur die Anzahl der Freiheitsgrade einer einzigen Standardabweichung bekannt ist.

Um eine solche Situation handelt es sich z.B., wenn für die Analyse nur sehr kleine Muster zur Verfügung stehen und man eine spektrophotometrische Methode, wofür relativ wenig Material benötigt ist, mit einer titrimetrischen Methode vergleichen will, welche relativ viel Material erfordert. Die Mustergröße kann dann derart sein, daß nach der titrimetrischen Methode nur eine Bestimmung je Muster durchgeführt werden kann.

Dieses Problem wollen wir an einem Beispiel erläutern. Das Beispiel betrifft den Vergleich der Genauigkeiten von zwei Methoden zur Bestimmung des Xanthatschwefels in Viscose. Obwohl es in diesem Fall wohl möglich ist, nach beiden Methoden Doppelbestimmungen durchzuführen, sind aus irgendeinem Grund nach einer Methode nur Einzelbestimmungen ausgeführt worden. Es handelt sich hier also nur um ein Beispiel, wie ein derartiges Problem gelöst werden kann.

Folgende Versuche wurden gemacht:

Lösungen von reinem Natriumcellulosexanthat wurden nach Samuelson u. Gärtner[4] hergestellt. Nach diesen Autoren wurde eine verdünnte Viscoselösung mittels eines Anionenaustauschers von allen schwefelhaltigen Anionen — Xanthat ausgenommen — befreit. In der in dieser Weise erhaltenen reinen Xanthatlösung wurde Xanthatschwefel durch Oxydation mit Natriumhypobromit und gravimetrischer Bestimmung des gebildeten Sulfats als Bariumsulfat bestimmt. Zum Vergleich wurde das Natriumcellulosexanthat mit Säure zersetzt, der dabei gebildete Schwefelkohlenstoff in äthanolischer Kaliumhydroxydlösung aufgefangen und das entstandene Kaliumäthylxanthat UV-spektrophotometrisch bestimmt[2]. Jede Viscoseprobe wurde einmal nach der gravimetrischen und zweimal nach der UV-spektrophotometrischen Methode analysiert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Zuerst ist zu untersuchen, ob systematische Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden auftreten. Dazu wird der t-Test verwendet. Mittels dieses Testes wird untersucht, ob $\bar{d}$ signifikant von Null abweicht oder nicht. Aus der Anwendung dieses Testes auf die in der Tabelle gegebenen Daten geht hervor, daß $\bar{d}$ nicht signifikant von Null abweicht. Deshalb darf angenommen werden, daß zwischen den

Ergebnissen der zwei Methoden keine signifikanten Unterschiede vorliegen und daß sie also dieselben Resultate liefern.

Tabelle. *Xanthatschwefel in Prozenten*

Muster	gravimetrisch x	UV-spektrophotometrisch y	Differenz d $d = x - y$
1	1,59	1,53; 1,53	+0,06
2	1,54	1,52; 1,50	+0,03
3	1,34	1,40; 1,36	−0,04
4	2,00	1,95; 1,93	+0,06
5	1,47	1,47; 1,49	−0,01
6	1,47	1,43; 1,48	+0,02
7	1,52	1,53; 1,53	−0,01
8	1,46	1,48; 1,45	−0,01
9	1,52	1,56; 1,58	−0,05
10	1,44	1,42; 1,42	+0,02
11	1,38	1,36; 1,35	+0,02
12	1,38	1,38; 1,37	+0,01
13	1,47	1,43; 1,44	+0,04
14	1,44	1,45; 1,45	−0,01
		Mittelwert;	$\bar{d}$ +0,009
		Standardabweichung v. d	s_d 0,033

Die Varianz der Differenz von zwei unabhängigen Variablen ist gleich der Summe der Varianzen dieser Variablen, die von Zufallsfluktuationen herrühren. Das heißt:

$$\sigma_d^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2. \tag{1}$$

In Gleichung (1) sind σ_x und σ_y die Populationsstandardabweichungen von Einzelbestimmungen nach zwei verschiedenen Analysenmethoden. Werden aber nach der einen Methode n wiederholte Bestimmungen ausgeführt und wird zur Berechnung von d der Mittelwert dieser Wiederholungen benutzt, so ändert sich Gleichung (1) folgendermaßen:

$$\sigma_d^2 = \sigma_x^2 + \frac{\sigma_y^2}{n}. \tag{2}$$

Im obengenannten Beispiel (Tabelle) ist n gleich 2. Sind nun σ_x und σ_y die Populationsstandardabweichungen von Einzelbestimmungen nach der gravimetrischen bzw. der UV-spektrophotometrischen Methode, dann gilt also:

$$\sigma_d^2 = \sigma_x^2 + \frac{\sigma_y^2}{2}. \tag{3}$$

Ein Schätzwert von σ_d, nämlich s_d, ist bekannt aus der Tabelle und beträgt 0,033. Ein Schätzwert s_y von σ_y wird aus der mittleren Differenz der Ergebnisse der Doppelbestimmungen nach der UV-spektrophotometrischen Methode berechnet: $s_y = 0{,}015$.

Durch Verwendung von Gleichung (3) kann nun s_x, ein Schätzwert von σ_x, berechnet werden:

$$\begin{aligned} {s_x}^2 &= {s_d}^2 - \frac{{s_y}^2}{2} \\ {s_x}^2 &= 0{,}033^2 - \frac{0{,}015^2}{2} \\ s_x &= 0{,}031\,\% \text{ Xanthatschwefel} \end{aligned} \tag{4}$$

Es liegt nun die Frage vor, ob σ_x größer ist als σ_y oder, mit anderen Worten, ob die Genauigkeit der gravimetrischen Ergebnisse schlechter ist als die der UV-spektrophotometrischen Resultate. Zur Beantwortung dieser Frage kann untersucht werden, ob s_x signifikant größer ist als s_y. Dies kann aber nicht mittels einer einfachen Verwendung des F-Testes geschehen, weil s_x keine Freiheitsgrade hat. Es ist nun notwendig, einen Umweg zu machen, und zwar derart, daß schließlich doch noch der F-Test verwendet werden kann.

Wir nehmen nun als Nullhypothese, H_0, an, daß ${\sigma_x}^2$ kleiner ist als ${\sigma_y}^2$,

also: $$H_0 : {\sigma_x}^2 \leqslant {\sigma_y}^2. \tag{5}$$

Diese Nullhypothese wird dann verworfen, wenn ${\sigma_x}^2 > {\sigma_y}^2$. Betrachten wir den Grenzfall, das ist der ungünstigste Fall für den nachstehenden Test, dann wird Gleichung (5):

$$H_0' : {\sigma_x}^2 = {\sigma_y}^2. \tag{6}$$

Aus Gleichung (2) und der modifizierten Nullhypothese H_0' [Gleichung (6)] folgt dann:

$${\sigma_d}^2 = {\sigma_y}^2 + \frac{{\sigma_y}^2}{n}$$

oder: $$\frac{{\sigma_d}^2}{{\sigma_y}^2\left(1 + \frac{1}{n}\right)} = 1. \tag{7}$$

Die Schätzwerte von ${\sigma_d}^2$ und ${\sigma_y}^2$ und deshalb auch von ${\sigma_y}^2\left(1 + \frac{1}{n}\right)$ sind bekannt, nämlich ${s_d}^2$ bzw. ${s_y}^2$ und ${s_y}^2\left(1 + \frac{1}{n}\right)$.

Aus der Theorie des F-Testes geht hervor, daß

$$\frac{{s_d}^2}{{s_y}^2\left(1 + \frac{1}{n}\right)}$$

verteilt ist wie F mit ν_d bzw. ν_y Freiheitsgraden, wenn ν_d und ν_y die Anzahl der Freiheitsgrade von ${s_d}^2$ bzw. ${s_y}^2$ ist, was abgekürzt wird zu $F\,(\nu_d, \nu_y)$,

also: $$F\,(\nu_d, \nu_y) = \frac{{s_d}^2}{{s_y}^2\left(1 + \frac{1}{n}\right)}. \tag{8}$$

Mit Hilfe des F-Testes wird untersucht, ob F signifikant größer ist als 1, d. h. die Prüfung wird rechts-einseitig vorgenommen. Wäre nämlich $\sigma_x^2 > \sigma_y^2$, so würde aus Gleichung (2) folgen:

$$\sigma_d^2 > \sigma_y^2 + \frac{\sigma_y^2}{n} \tag{9}$$

oder

$$\frac{\sigma_d^2}{\sigma_y^2\left(1+\frac{1}{n}\right)} > 1.$$

Dies bedeutet, daß große F-Werte verdächtig sind und deshalb soll die Prüfung rechts-einseitig vorgenommen werden.

In unserem Beispiel ist $n = 2$

$$s_y^2 = 0{,}015^2;\ \nu_y = 12$$
$$s_d^2 = 0{,}033^2;\ \nu_d = 13$$

Substitution dieser Werte in Gleichung (8) gibt:

$$F\ (13,\ 12) = \frac{0{,}033^2}{0{,}015^2\left(1+\frac{1}{2}\right)} = 3{,}22. \tag{10}$$

Aus der Tabelle für den F-Test ergibt sich dann, daß dieser F-Wert einem Signifikanzniveau von 0,03 entspricht. Dies bedeutet, daß, wenn die modifizierte Nullhypothese gültig wäre, also wenn $\sigma_x^2 = \sigma_y^2$, die Wahrscheinlichkeit, daß für F 3,22 oder ein größerer Wert gefunden wird, nur 0,03 ist. Die Nullhypothese muß also verworfen werden, und es muß angenommen werden, daß σ_x^2 größer ist als σ_y^2, d. h. daß die Ergebnisse der gravimetrischen Methode weniger genau sind als die der UV-spektrophotometrischen Methode.

Es sei noch bemerkt, daß die oben beschriebene Methode zum Vergleich von Standardabweichungen auch durchgeführt werden kann, wenn zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden systematische Unterschiede nachgewiesen werden können.

Zusammenfassung

Es wird über die Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie berichtet und zwar über die Vergleichung der Genauigkeiten der Ergebnisse von zwei Analysenmethoden. Hierbei wird der Fall betrachtet, daß nach einer der zwei Methoden nur die Resultate von Einzelbestimmungen vorliegen.

Die Autoren danken der Direktion der N. V. Onderzoekingsinstituut „Research" für die Genehmigung, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen.

Literatur

[1] Maurice, M. J.: diese Z. **158**, 271 (1957). — [2] Maurice, M. J., u. J. L. Mulder: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 661; vgl. diese Z. **164**, 269 (1958). — [3] Maurice, M. J., u. B. Veen: diese Z. **163**, 13 (1958). — [4] Samuelson, O., u. F. Gärtner: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **5**, 596 (1951).

Dr. M. J. Maurice, Dr. J. C. Hartogslaan 30-2, Arnhem; B. G. Wiggers, Bosboomstraat 36, Arnhem, Niederlande

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Zur Bestimmung von Solvatationszahlen* extrahierter anorganischer Verbindungen

Von

Ewald Jackwerth und Hermann Specker

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. März 1959)

Vor einiger Zeit berichteten wir über Solvatationszahlen extrahierter Eisen(III)-verbindungen[2]. Die dort angegebenen Zahlenwerte wurden mit einem Verfahren gewonnen, das u. a. H. A. C. McKay für die Untersuchung von Uranylnitrat in Tributylphosphat benutzt hatte[1]. — Auf Grund der Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz ist dieses „Grenzverfahren" nur bei geringen Gehalten an aktiven Extraktionsmitteln (Tributylphosphat) in einer inerten organischen Phase (Octan) gültig. Diese Voraussetzung beschränkt aber die Anwendbarkeit der Methode auf Verteilungssysteme, in denen unter solchen Versuchsbedingungen noch genügend extrahiert wird, um genaue Analysen der organischen Phasen durchführen zu können. Wir haben daher versucht, in Anlehnung an die von uns beschriebenen Verfahren zur Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen[4] allgemeiner anwendbare Bestimmungsverfahren für Solvatationszahlen zu erhalten.

Extraktionen in kontinuierlicher Variation

Die Versuchsbedingungen für eine Extraktionsreihe in kontinuierlicher Variation sind folgende:

In 20 ml wäßriger Phase wird bei konstantem Überschuß des Anions der extrahierbaren Verbindung die Konzentration des Kations K kontinuierlich variiert. Entsprechend wird in 20 ml einer inerten organischen Phase, z. B. Octan die Konzentration eines aktiven Lösungsmittels L, z. B. Tributylphosphat verändert, so daß nach der für das Jobsche Verfahren geltenden Konzentrationsbedingung

$$C_K + C_L = \text{const}$$

ist; es bleibt also die Summe der Mole des Kations in der wäßrigen Phase und des aktiven Lösungsmittels in der organischen Phase innerhalb einer

* Der Ausdruck Solvatationszahl, der hier die Anzahl der koordinativ gebundenen Lösungsmittelmolekeln angibt, wurde aus der angelsächsischen Literatur übernommen.

Versuchsreihe konstant. Nach der Verteilung wird die Konzentration des Kations in der organischen Phase bestimmt und gegen die Ausgangskonzentration der Phasen aufgetragen. Die Lage des Extraktionsmaximums gibt direkt das Molverhältnis Kation: Solvensmolekeln in der organischen Phase an.

In Abb. 1 sind die Analysenergebnisse für die Extraktion von Uranylnitrat und Eisen(III)-thiocyanat mit Tributylphosphat (TBP) dargestellt. Im Falle des Eisens ist die Konzentration direkt in Extinktionswerten ($d = 0{,}1$ cm, $\lambda = 650$ mμ) aufgetragen. Es ergibt sich für das Uranylnitrat die Solvatationszahl 2, für das Eisenthiocyanat die Verbindung $Fe(SCN)_3 \cdot 3\,TBP$. Die Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit Werten, die nach dem Grenzgesetz gefunden worden sind. — In gleicher Weise wurde die Solvatation der Tetrachloroeisen(III)-säure mit Tributylphosphat bestimmt; auch hier wurde die bereits früher angegebene Solvatationszahl 2 gemessen[2]. Als Beispiel für die Bestimmung der Solvatationszahl bei kleinen Verteilungskoeffizienten wählten wir die Extraktion von $FeCl_3$ aus schwach salzsauren Lösungen. Die früher beschriebene Extraktion als $FeCl_3$ mit 3 Solvensmolekeln wurde eindeutig bestätigt.

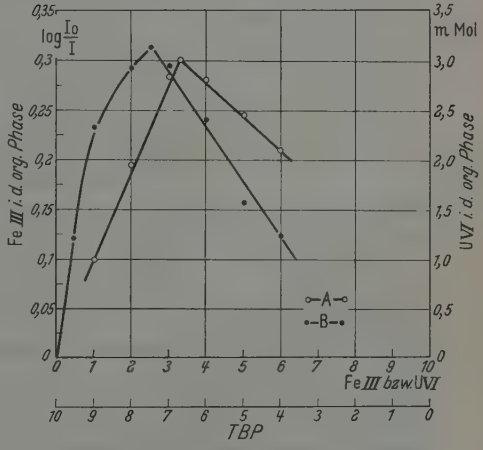


Abb. 1. Bestimmung von Solvatationszahlen durch Extraktionen in kontinuierlicher Variation. Ausgangslösungen: *A* wäß. Phase: 20 ml 7 m $NaNO_3$-Lösg. mit 0—10 mMol $UO_2(NO_3)_2$; org. Phase: 20 ml Octan mit 10—0 mMol TBP. *B* wäß. Phase: 20 ml 6,5 m NH_4SCN-Lösg. mit 0—1 mMol $Fe(NO_3)_3$; org. Phase: 20 ml Octan mit 1—0 mMol TBP

Photometrische und konduktometrische Extraktionstitration

Das Verfahren der Extraktionen in kontinuierlicher Variation erfordert in jedem Meßpunkt die genaue Analyse der organischen oder wäßrigen Phase. Sehr viel schneller erhält man die gewünschten Informationen, wenn während einer Titration die Konzentrationsänderungen laufend entweder photometrisch oder konduktometrisch in der einen oder anderen Phase verfolgt werden können.

In Abb. 2 ist der Verlauf einer photometrischen Titration zur Bestimmung der Solvatationszahl von Uranylnitrat bei der Extraktion mit Tributylphosphat dargestellt. Bis etwa zum Molverhältnis

Uranylnitrat: Solvens von 1:2 steigt die Extinktionskurve nur sehr wenig an und knickt dann nach oben ab. Auch hier bestätigt sich die extrahierte Verbindung $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP.

Die technische Durchführung einer photometrischen Extraktionstitration ist sehr einfach: In ein Titrationsgefäß[3] gibt man 20 ml der genau bekannten Lösung (0,1; 0,5 oder 1 m) von Tributylphosphat in Octan und titriert portionsweise mit einer entsprechend eingestellten wäßrigen Lösung von Uranylnitrat in Salpetersäure oder Lithiumnitratlösung, rührt einige Zeit intensiv durch, mißt nach dem Absitzen der Phasen die Extinktion der wäßrigen Lösung und trägt in üblicher Weise die Meßwerte gegen den Uranylnitratzusatz auf. Alle gefärbten Lösungen können so — auch wenn sie nicht wie im Falle des Uranylnitrates fast quantitativ extrahiert werden — durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge titriert werden. Ebenso läßt sich die von uns eingeführte konduktometrische Extraktionstitration für die Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen auch zur Bestimmung von Solvatationszahlen heranziehen. Voraussetzung hierbei ist allerdings, daß die Extraktion der solvatisierten Verbindung mit gut meßbaren Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit in der verdünnten organischen Phase verbunden ist.

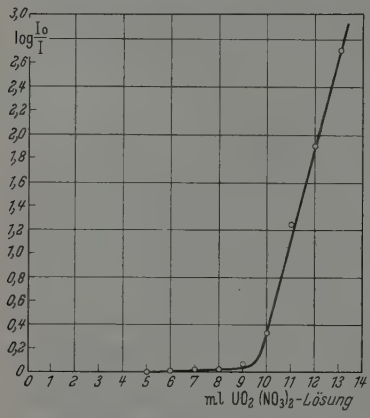


Abb. 2. Bestimmung einer Solvatationszahl durch photometrische Extraktionstitration. Vorgegeben: 20 ml 1 m Tributylphosphatlösung in Octan. Titrierlösung: 1 m wäßrige Uranylnitratlösung in 7 m $NaNO_3$-Lösung

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Solvatationszahl x extrahierter anorganischer Verbindungen nach dem Grenzgesetz $K = a \cdot c_{LM}^{x}$ ist praktisch nur bei Verteilungssystemen mit sehr hohen Verteilungskoeffizienten durchführbar. Es ist gezeigt worden, daß Solvatationszahlen auch mit einem modifizierten Verfahren nach Job und durch photometrische und konduktometrische Extraktionstitrationen zuverlässig bestimmt werden können. Durch geeignete Wahl der Konzentrationen der Reaktionspartner sind diese Verfahren auch bei kleineren Verteilungskoeffizienten anwendbar. Die nach dem Grenzgesetz bestimmte Solvatation des Uranylnitrats, der Tetrachloroeisen(III)-säure, des Eisen(III)-thiocyanats und des Eisen(III)-chlorids in Tributylphosphat wird durch Anwendung der hier beschriebenen Methoden bestätigt.

Literatur

[1] McKay, H. A. C.: Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry Vol. **1**, 122 (1956). — [2] Specker, H., u. M. Cremer: diese Z. **167**, 110 (1959). — [3] Specker, H., H. Hartkamp u. E. Jackwerth: diese Z. **163**, 111 (1958). — [4] Specker, H., u. E. Jackwerth: diese Z. **167**, 416 (1959)

Prof. Dr. H. Specker, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow, India

Gravimetric Estimation of Zirconium by m-Ethyl Phenoxyacetic Acid

Part I

By

A. B. Sen and S. Misra

(Received March 31, 1959)

A survey of literature reveals that phenoxyacetic acid was used for the first time by Pratt and James[9] as a reagent for the quantitative estimation of thorium and its separation from rare earths. Smith and James[11] reported that the salt is slightly soluble on washing. Later on Raghava Rao and coworkers[7,12,13] used this acid in the estimation of thorium. Datta and Banerjee[2,4,5,6] also used derivatives of phenoxyacetic acid in the estimation of thorium. Datta[3] used phenoxyacetic acid in estimation of mercury. Phenoxyacetic acid[10], m-cresoxyacetic acid[14], 2:4-dichlorophenoxyacetic acid[5] are also used in the estimation of zirconium.

As a result of systematic investigation, m-ethyl phenoxyacetic acid has been found to be a selective reagent for the quantitative estimation of zirconium. Even 2.2 mg of ZrO_2 can be easily estimated with the help of this reagent. The precipitate is of varying composition and therefore can not be weighed as such. This difficulty is overcome by igniting the precipitate and weighing it as oxide. Zirconium can be easily separated from the metallic ions like, Zn^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, $V_2O_4^{2+}$, and Sn^{2+}. The reagent precipitates zirconium quantitatively also from solutions containing SO_4 in the ratio of zirconia: sulphate as 1:2.

Experimental

Reagents and Solutions

m-Ethyl phenoxyacetic acid was prepared from m-ethyl phenol and monochlor acetic acid according to the method of Hayes and Branch[8]. The free acid was recrystallised from water until it melted at 75°C.

Reagent Solution: A 2% solution of the acid was prepared by dissolving the requisite quantity in hot water.

Standard Zirconium Solution: Stock solution of zirconium was prepared by dissolving a known amount of oxychloride in a definite amount of water. The metal content of the zirconium solution was estimated gravimetrically by the standard ammonia method.

Solutions of Cations: Nitrates and chlorides of metals (B. D. H./A. R.) were employed in the preparation of solutions of inorganic ions and the metal contents of these stock solutions were determined by standard methods.

Reagents used were also of A. R. grade.

Analytical Procedure

A known amount of zirconium solution was taken in a beaker and heated to boiling. Ammonium nitrate (5 g per 100 ml of the solution) was added and then hot 2% m-ethyl phenoxyacetic acid was slowly added with stirring in excess. The solution was slowly heated on a water bath till the precipitate settled down. The normality of HCl was adjusted to 0.15 N in the resulting solution. It was filtered through Whatman No. 42 filter paper. The precipitate was washed with hot 0.1% solution of the phenoxyacetic acid. It was dried and ignited to oxide. As little as 2.2 mg zirconium dioxide gives a precipitate quite sufficient for easy handling. A precipitate is obtained even at a lower concentration of 1 mg.

Table 1

Determination of Varying Amounts of Zirconium Using m-Ethyl Phenoxyacetic Acid

Concentration of free acid 0.15 N HCl

Expt. No.	ZrO_2 taken g	ZrO_2 found g	Error g	Expt. No.	ZrO_2 taken g	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.1020	0.1020	0.0000	6.	0.0224	0.0224	0.0000
2.	0.0896	0.0896	0.0000	7.	0.0134	0.0135	0.0001
3.	0.0696	0.0696	0.0000	8.	0.0090	0.0090	0.0000
4.	0.0448	0.0448	0.0000	9.	0.0045	0.0045	0.0000
5.	0.0346	0.0346	0.0000	10.	0.0022	0.0022	0.0000

Effect of Hydrogen Ion Concentration

The precipitation of zirconium was carried out in the range 0.05 to 0.5 N HCl. The zirconium precipitate does not dissolve up to 0.15 N HCl

Table 2. *Estimation of Zirconium at Different p_H Values of the Solution*

ZrO_2 taken: 0.0448 g

Expt. No.	Normality of HCl	ZrO_2 found g	Error g	Expt. No.	Normality of HCl	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.05 N	0.0452	0.0004	6.	0.2 N	0.0438	0.0010
2.	0.075 N	0.0452	0.0004	7.	0.3 N	0.0420	0.0028
3.	0.1 N	0.0450	0.0002	8.	0.4 N	0.0412	0.0036
4.	0.12 N	0.0448	0.0000	9.	0.5 N	0.0404	0.0044
5.	0.15 N	0.0448	0.0000				

but at higher concentration of HCl the precipitation is incomplete as the precipitate dissolves. The effect of concentration of HCl on zirconium salt is shown in Table 2.

Separation from Foreign Ions

Zirconium can easily be separated from a large number of Cations i.e. Zn^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Hg^{2+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+},

Ti^{4+}, Fe^{3+}, Sn^{2+}. — $V_2O_4^{2+}$, and Cr^{3+} ions are coprecipitated but they are removed by double precipitation. The results of which are shown in Table 3.

Table 3. *Separation of Zirconium from Foreign Ions*
Concentration of free acid: 0.15 HCl; ZrO_2 taken: 0.0448 g

Expt. No.	Metal ions added	g	ZrO_2 found g	Error g
1.	Zn^{2+}	0.1792	0.0448	0.0000
2.	Ca^{2+}	0.3254	0.0448	0.0000
3.	Ba^{2+}	0.3584	0.0448	0.0000
4.	Be^{2+}	0.0896	0.0449	+0.0001
5.	Hg^{2+}	0.3780	0.0448	0.0000
6.	UO_2^{2+}	0.2010	0.0449	+0.0001
7.	Th^{4+}	0.1554	0.0449	+0.0001
8.	Mn^{2+}	0.1344	0.0448	0.0000
9.	Co^{2+}	0.2030	0.0448	0.0000
10.	Ni^{2+}	0.3018	0.0450	+0.0002
11.	Al^{3+}	0.2020	0.0448	0.0000
12.	Ce^{3+}	0.1344	0.0450	+0.0002
13.	Ti^{4+}	0.1344	0.0450	+0.0002
14.	Fe^{3+}	0.2836	0.0452	+0.0004
15.	Cr^{3+}	0.1350	0.0456 (C)	+0.0008
16.	Cr^{3+} (D)	0.1350	0.0448	0.0000
17.	$V_2O_4^{2+}$	0.1220	0.0460 (C)	+0.0012
18.	$V_2O_4^{2+}$ (D)	0.1220	0.0449	+0.0001
19.	Sn^{2+}	0.0956	0.0448	0.0000

(D) = Double precipitation; (C) = Residue slightly coloured.

Double precipitation was carried out by dissolving the precipitate on the filter paper after partial washing in 1:1 hydrochloric acid and finally washing the filter paper with hot water. The excess of the acid was carefully neutralised to appropriate concentrations of HCl and zirconium was precipitated again in the same way as described before.

Effect of Sulphate Ions

The estimation of zirconium was carried out in presence of SO_4 ions with the help of the reagent. The precipitation was quantitative in case

Table 4. *Separation of Zirconia in Presence of Sulphate Ions*
Concentration of free acid 0.15 N; ZrO_2 taken: 0.0448 g

Expt. No.	SO_4 added g	ZrO_2 found g	Error g	Expt. No.	SO_4 added g	ZrO_2 found g	Error g
1.	0.0224	0.0448	0.0000	6.	0.0500	0.0447	−0.0001
2.	0.0240	0.0448	0.0000	7.	0.0610	0.0448	0.0000
3.	0.0260	0.0448	0.0000	8.	0.0720	0.0447	−0.0001
4.	0.0300	0.0448	0.0000	9.	0.0896	0.0448	0.0000
5.	0.0448	0.0449	+0.0001	10.	0.1344	0.0440	−0.0008

the ratio of zirconia: sulphate was 1:2 but at higher concentration of SO_4 ions the quantity of Zirconia decreases (Table 4).

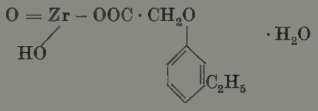
Composition of Zirconium Compound

The zirconium salt of the acid was prepared in the same way as already described. The precipitate was washed with hot water and then with warm alcohol to remove acid. The salt was dried at 105° C (± 5°) till the weight was constant. Some of the compound was taken, ignited and weighed. The results of the analysis are tabulated in Table 5.

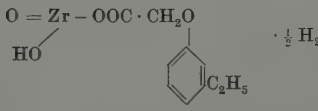
Table 5. *Analysis of Zirconium Compound*

Expt. No.	Amount of dried ppt. g	Amount of ignited ppt. g	% of Zr
1.	0.0800	0.0331	28.33
2.	0.0390	0.0167	29.20
3.	0.0180	0.0095	28.84
4.	0.0170	0.0072	29.03

The results of the analysis show that the percentage of zirconium in the compound varies from 28.33 to 29.20 corresponding to the formulae



and



respectively. Hence, the zirconium compound obtained with the reagent possesses either of the formulae.

Summary

m-Ethyl phenoxyacetic acid is found to be a selective reagent for the estimation of zirconium. Even 2.2 mg of zirconia can be easily estimated. The composition of the precipitate is somewhat variable and so direct weighing is not possible. The difficulty is overcome by igniting the precipitate and weighing it as oxide. Zn, Ca, Ba, Be, Mg, UO_2, Th, Mn, Co, Ni, Al, Ce, Ti, Fe, and Sn ions do not interfere in the precipitation of zirconium. Cr and V_2O_4 are coprecipitated with zirconium but they can be easily removed by double precipitation. Quantitative results are also obtained even in the presence of SO_4.

References

[1] Bischoff, C. A., and R. Frohlich: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2779 (1907). — [2] Datta, S. K.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 39 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 206 (1956). — [3] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **30**, 657 (1953). — [4] Datta,

S. K., and G. BANERJEE: J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 157 (1956). — [5] DATTA, S. K., and G. BANERJEE: J. Indian chem. Soc. **31**, 773 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 409 (1955). — [6] DATTA, S. K., and G. BANERJEE: J. Indian chem. Soc. **31**, 929 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 158 (1955). — [7] ESWARANARAYANA, N., and BH. S. V. RAGHAVA RAO: J. Sci. Ind. Res. (India) B., **13**, 657 (1954). — [8] HAYES, N. V., and G. E. K. BRANCH, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1555 (1943). — [9] PRATT, L. A., and C. JAMES: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1300 (1911). — [10] SASTRY, T. V., and BH. S. V. RAGHAVA RAO: J. Indian chem. Soc. **28**, 530 (1951). — [11] SMITH, T. O., and C. JAMES: J. Amer. chem. Soc. **34**, 281 (1912). — [12] VENKATARAMANIAH, M., T. K. S. MURTHY, (T. K. SATANARYANAMURTHY) and BH. S. V. RAGHAVA RAO: J. Indian chem. Soc. **27**, 81 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 463 (1952/53). — [13] VENKATARAMANIAH, M., C. LAKSHMAN RAO and BH. S. V. RAGHAVA RAO: Analyt. Chemistry **24**, 747 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 463 (1952/53). — [14] VENKATARAMANIAH, M., and BH. S. V. RAGHAVA RAO: Analyt. Chemistry **23**, 539 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 425 (1952).

Prof. A. B. SEN, Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Victoria College, Coochbehar, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part VII*

Spectrophotometric Determination of Thorium with Nitroso-SNADNS

By

SACHINDRA KUMAR DATTA

With 3 Figures in the Text

(Received April 6, 1959)

2-(4-Sulfonaphthylazo)-1.8-dihydroxy-2′-nitrosonaphthalene-3.6-disulfonic acid, called Nitroso-SNADNS-4, has been prepared from chromotropic acid and 1-naphthylamine-4-sulfonic acid[1]. This dye is coloured yellow in acid solution, brown in alkali and orange in neutral solution. It forms a reddish pink complex with thorium and a reddish brown complex with zirconium in slightly acid medium. It has been used as an indicator in the complexometric titration of thorium[2] and volumetric determination of fluorides[3]. In the present paper a spectrophotometric method has been developed for the estimation of thorium with this reagent. The thorium complex or lake shows absorbance maximum at 520 mμ, whereas that of the dye alone occurs at 430 mμ. The complex is formed only in acid medium but it is unstable at high acid concentration. It is stable only in a narrow p_H range from 2.2 to 3 and obeys

* Part VI: See Z. analyt. Chem. **167**, 105 (1959)

Beer's law over a concentration range 0.4 to 60 ppm. The sensitivity of the colour reaction is 0.016 μg per sq cm. The effect of foreign ions in the determination of thorium has also been studied. Only a few ions like tin, iron, nickel, cobalt, cerium(IV), zirconium, gold, phosphate and fluoride are found to interfere in the determination.

Experimental

Reagents and Apparatus

The dye was prepared by the method described earlier[1]. A 0.1% solution of the dye (Na-salt) was prepared. *A stock solution of thorium nitrate* was made from analytical grade thorium nitrate tetrahydrate and estimated gravimetrically by standard methods.

Stock solutions of other metals were prepared from their soluble A. R. salts and their metal contents determined by standard methods.

Buffer solutions were prepared by mixing different quantities of M hydrochloric acid with M sodium acetate solutions.

A Beckman quartz spectrophotometer, Model DU, was used for the spectrophotometric measurements. A Beckman p_H meter, Model G, was used to measure the p_H of solutions.

Absorption Spectra of the Colour Systems

An aliquot quantity of the thorium solution was transferred to a 50 ml volumetric flask and about 5 ml of the 0.1% dye solution were mixed with it, the p_H of the mixture was adjusted by adding 0.1 N HCl or NaOH and then the volume was made up to the mark with water. A similar solution of the dye was also prepared, water being added in place of thorium or reagent solution. The spectral absorption values of the thorium complex and of the dye alone against water blank as reference solution were read at intervals of 10 mμ in the wave length range of 370 to 650 mμ. When the solutions of the reagents containing thorium were measured against the solutions of reagents as blank, the absorption values of the thorium complex were found.

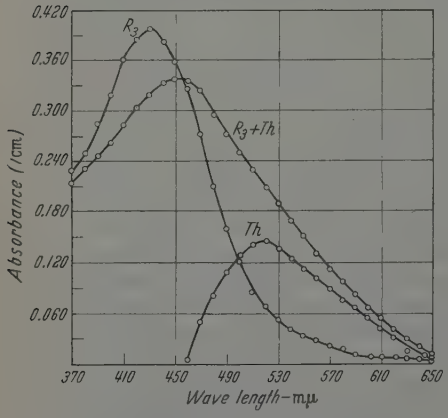


Fig. 1. Absorption spectra of Th-reagent systems. Th $= 2.77 \cdot 10^{-5}$ M; $R_2 = 3.08 \cdot 10^{-5}$ M; R_2 + Th = reagent + thorium; R_2 = reagent only; Th = thorium complex

The spectral curves obtained in this way have been represented in Fig. 1.

As it is shown, the maximum absorbance of the dye occurs at 430 mμ, while the thorium complex shows maximum absorbance at 520 mμ, the absorbance of the dye alone at this wave length is small. The determination of thorium was therefore made at this wave length.

Hydrogen Ion Concentration

The colour of the thorium complex of the dye develops only in slightly acid medium. In order to find out the optimum p_H at which the absorbance of the complex would be maximum, a series of solutions containing a definite quantity of thorium and the dye were adjusted to various p_H values with hydrochloric acid for the lower ranges and with acetate buffer for the upper ranges. The absorbances of these solutions were read at a wave length of 520 mμ against reagent blank at the same p_H. The effect of acid concentration on the absorbance of the dye alone against water blank was also studied. It appears from the curve (Fig. 2), that the thorium complex has maximum intensity of colour at p_H 2.5 and which, therefore, is the optimum p_H for the determination of thorium.

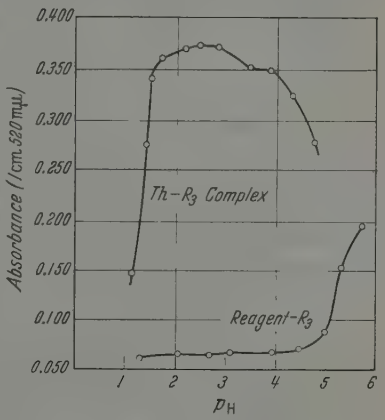


Fig. 2. Effect of p_H on absorbance

Reagent Concentration

About 25 ml of 0.1% dye solution may be used for 6.42 mg of thorium per litre. A slight excess of the dye does not seriously interfere with the results, but a large excess should be avoided and in the latter case the colour of the thorium complex is masked by that of the reagent.

Stability of Colour

The thorium-dye colour system is stable for an appreciable period of time. A mixture of thorium and the dye solutions were allowed to stand and their absorbance measured from time to time. Very little change in the absorbance occurred within 24 hours, after which slow change in readings was noticed.

Temperature

The thorium-dye complex was raised to different temperatures and its absorbance was measured after cooling it to room temperature, the volume of the mixture was however kept constant. It was seen that the complex was stable up to 50° C, beyond which a slight turbidity occurred.

Age of Reagent Solution

Solutions of the dye were allowed to stand in the laboratory for varying periods of time and their absorbance measured. It was found that the reagent decomposes slowly after about 10 days, a solution of the dye may

be used for about 7 days after its preparation without any error. It is advisable, however, to use a fresh solution always for the determination.

Adherence to Beer's Law

The absorbance of solutions containing different quantities of thorium and the requisite amount of the dye, at the optimum p_H 2.5 was measured against reagent blanks at 520 mμ. It was seen that the thorium-dye colour system followed BEER's law. Good results are obtained in a concentration range from 0.4 mg to 60 mg per litre. A calibration curve (Fig. 3) has been prepared for the analysis of thorium.

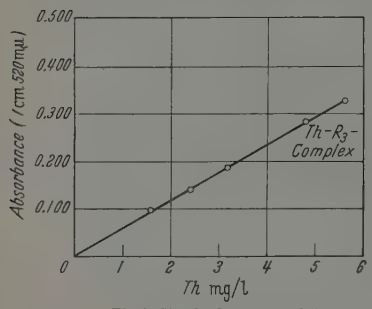


Fig. 3. Standard curve, p_H 2.5

Sensitivity of Colour Reaction

In order to find out the sensitivity of the colour reaction in the determination of thorium, absorbances of solutions of the dye containing decreased amounts of thorium, were measured. The sensitivity thus determined was 0.05 μg per sq cm and that according to SANDELL was 0.016 μg.

Analytical Procedure for the Determination of Thorium

To a 10 ml aliquot of thorium solution containing 0.16 mg of thorium, add 0.6 ml of 0.1% dye solution and dilute the mixture to nearly 50 ml. Adjust the p_H of this solution to 2.5 with 0.1 N HCl or NaOH and make up the volume to 50 ml finally. Shake the mixture well and allow to stand for about 20 minutes. Prepare a blank by diluting the same amount of the dye to 30 ml after adjusting the p_H to the same value. Measure the absorbance of the thorium-dye solution at 520 mμ in 1 cm cells in the spectrophotometer with a slit at maximum sensitivity against the reagent blank. Convert the absorbance values to the quantity of thorium by referring to the standard curve previously prepared.

Analysis of some pure thorium solutions was carried out by following the above procedure and some of the representative data have been placed in Table 1. The absorbance index has also been determined for 1.60 mg to 5.62 mg of thorium per litre, the mean percentage of deviation in the absorbance index being 1.14 (Table 2).

Table 1. *Analysis of Pure Thorium Nitrate Solution*

Th taken mg	Th found mg	Error mg	Th taken mg	Th found mg	Error mg
0.72	0.70	− 0.02	0.30	0.31	+ 0.01
0.60	0.63	+ 0.03	0.24	0.26	+ 0.02
0.48	0.50	+ 0.02	0.18	0.16	− 0.02
0.36	0.33	− 0.03	0.12	0.11	− 0.01

Table 2. *Absorbance Index of the Thorium Complex*

Thorium mg/L	Absorbance	Absorbance Index	Deviation from average	% Deviation
1.6	0.090	56.25	−1.12	1.95
2,41	0.137	56.84	−0.53	0.94
3.21	0.185	57.63	0.26	0.45
4.82	0.280	58.09	0.72	1.25
5.62	0.326	58.02	0.65	1.13
		Av. 57.37		
	Av. Deviation	1.14%		

Effect of Foreign Ions in the Determination of Thorium

In order to study the interference or otherwise of foreign ions in the determination of thorium if present along with it, different quantities of common ions were added to a fixed amount of thorium and absorbances measured. The metals added were: copper, tin, mercury, aluminium, calcium, barium, nickel, cobalt, iron, cerium, zirconium, gold, titanium and uranium etc. The anions added were: bromide, chloride, sulphate, phosphate and fluoride. It was observed that tin, iron(II), nickel and

Table 3. *Study of Interference by Diverse Ions*
(All solutions contain 5 ppm of thorium)

Salts taken	Ion	Conc. of ion ppm	Interference
Copper sulphate	Cu^{2+}	15	None
Mercuric chloride	Hg^{2+}	50	None
Stannous Chloride	Sn^{2+}	20	Slightly bleaching
Ferrous sulphate	Fe^{2+}	20	Slight interference
Ferric chloride	Fe^{3+}	2	Heavy
Aluminium sulphate	Al^{3+}	20	None
Calcium chloride	Ca^{2+}	20	None
Barium chloride	Ba^{2+}	20	None
Magnesium sulphate	Mg^{2+}	20	None
Nickel sulphate	Ni^{2+}	20	Slight
Cobalt chloride	Co^{2+}	20	Slight
Cerous nitrate	Ce^{3+}	25	None
Ceric sulphate	Ce^{4+}	2	Heavy
Lanthanum nitrate	La^{3+}	20	None
Titanium sulphate	Ti^{4+}	20	None
Zirconium nitrate	Zr^{4+}	2	Heavy
Gold chloride	Au^{3+}	2	Heavy
Uranium nitrate	UO_4^{2+}	15	None
Sodium sulphate	SO_4^{2-}	20	None
Sodium bromide	Br^-	20	None
Sodium phosphate	PO_4^{3-}	2	Heavy
Sodium fluoride	F^-	2	Heavy

cobalt caused only slight interference, while heavy interference was shown by iron(III), cerium(IV), zirconium, gold, phosphates and fluorides. The results have been recorded in Table 3.

Summary

Nitroso-SNADNS-4, itself a yellow coloured dye in acid medium forms a reddish-pink colouration with thorium in weakly acid solution. The colour is stable for about 24 hours and to a temperature up to 50°C. The thorium complex shows maximum absorbance at the wave length 520 mμ, while that of the dye occurs at 430 mμ. The maximum intensity of colour of the thorium complex is shown at a p_H 2.5. The colour system conforms to Beer's law in a wide range of concentration of thorium and presents a reliable method for the spectrophotometric determination of the metal even in presence of a large number of common ions, the ions interfering are: tin, iron, nickel, cobalt, cerium(IV), zirconium, gold, phosphate and fluoride. The average percentage of deviation of the absorbance index in the determination of thorium is 1.14.

Acknowledgement. The work was done in the Chemical Laboratory of Darjeeling Government College, the spectrophotometric determinations were carried out in the Chemical Laboratories of Bose Research Institute, Calcutta. The author is grateful to Dr. D. M. Bose, Director and Dr. P. K. Bose, the Head of the Department of Chemistry, Bose Research Institute, Calcutta, for facilities provided to him. He is also thankful to Mr. H. Chakravorty of the Institute for his kind help.

References

[1] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem., **149**, 270 (1956). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 328 (1956). — Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **149**, 333 (1956).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Victoria College
Coochbehar, India

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Bei der Röntgen-Kleinwinkelstreuung läßt sich bei schwach streuenden Präparaten die Streukurve auch dann noch mit elektrischen Anzeigeeinrichtungen in verhältnismäßig kurzen Zeiten ausmessen, wenn der Zählrohrblindwert herabgesetzt wird. J. Kahovec und H. Werner[1] umgeben dazu das eigentliche, zur Messung der Röntgenstrahlung dienende Zählrohr (Zentralzählrohr) mit einem Kranz von 9 Mantelzählrohren und sorgen durch eine geeignete Antikoinzidenzschaltung dafür, daß nur Impulse gezählt werden, die allein vom Zentralzählrohr, durch Absorption von Röntgenquanten herrühren. Es wird nicht gezählt, wenn vom Zentralzählrohr und einem Mantelzählrohr gleichzeitig Impulse kommen, und auch nicht, wenn Impulse allein von den Mantelzählrohren stammen. Die ganze Zählrohranordnung ist von einem Bleimantel umgeben. Den Verff. gelang es, mit dieser Anordnung den Blindwert auf 10,3 Impulse/min herunterzudrücken, während das verwendete Zentralzählrohr (Philips Typ 18507) ohne diese Maßnahme einen

Blindwert von 58 Impulsen/min zeigte. Wesentlich ist noch, daß das Zentralzählrohr innerhalb der Mantelzählrohre beweglich ist, so daß die notwendigen Feinverstellungen, die bei der Aufnahme der Streukurve erforderlich sind, unabhängig von der großen Masse (Mantelzählrohre und Bleimantel) durchgeführt werden können. Die Verff. demonstrieren die Wirksamkeit der Antikoinzidenzschaltung am Beispiel einer 1%igen γ-Globulinlösung, deren Streukurve bei ausreichend dicht liegenden Meßpunkten in 15 Std (8 Std Kurve mit Präparat und 7 Std Lösungsmittelkurve) aufgenommen werden kann, wenn für die Einzelmessung ein statistischer Fehler von 3% vorgegeben ist. Die photographische Auswertung versagt bei diesem Beispiel wegen der Belichtungszeit von 200 Std und den in dieser Zeitspanne auftretenden Veränderungen der Probe.

[1] Mh. Chem. **89**, 577—587 (1958). Univ. Graz (Österreich). F. Rosendahl

Eine quantitative infrarotspektroskopische Mikromethode für Substanzproben in der Größenordnung von 10 μg einschließlich der Berechnung der Ergebnisse beschreibt G. Fabbri[1]. In einer früheren Arbeit hat der gleiche Autor[2] die Möglichkeit nachgewiesen, Infrarotspektren von Substanzproben in Mengen von Hundertstel Milligrammen ohne besonders kostspielige Einrichtungen aufzunehmen. In dieser Arbeit wird nunmehr gezeigt, daß die Bestimmung von Mikrogrammengen Substanz mit den Kaliumbromidpreßscheiben normaler Größe (12 mm) ausführbar ist. Als Standard ist Kaliumhexacyanoferrat(III) besonders geeignet. Man vermahlt 0,5 g dieses Salzes 30 min in einem elektromagnetischen Vibrator zu einem genügend feinen Pulver, das in der erforderlichen Konzentration keine Strahlenstreuung bewirkt. Etwa 0.3 g dieses Pulvers vermischt man mit 10 g Kaliumbromid, das durch ein 10000-Maschen-Sieb hindurchgeht. Man homogenisiert in 1 g-Portionen durch Vermahlen, vereinigt diese und setzt das Vermahlen fort, bis mikroskopisch keine Inhomogenität mehr feststellbar ist. Weder Kaliumbromid noch Hexacyanoferrat(III) brauchen genau abgewogen zu werden. Es genügt, das Standardgemisch der Probe in bekannter Menge zuzufügen. 10 g des Standardgemisches, die im Exsiccator aufgehoben werden, reichen für 6000 Bestimmungen. Am Beispiel des Dipyrrylketons wird die Methode ausführlich erläutert.

[1] Ann. Chimica **48**, 310—321 (1958). Univ. Bologna (Italien). — [2] Fabbri, G.: Ann. Chimica **47**, 394 (1957); Bonino, C., u. G. Fabbri: Ann. Chimica **48**, 56 (1958). H. Freytag

Zum Einbringen kleinster Probenmengen in den Strahlengang von IR-Spektralphotometern mit mikroskopischem Zusatzteil entwickeln D. A. Clark und A. P. Boer[1] eine einfache Versuchsanordnung. In der Mitte einer Aluminiumfolie befindet sich ein Loch von 0,3 × 0,7 mm oder kleinerer Weite. Nun wird das linke Drittel der Folie nach unten umgebogen, so daß es unter dem mittleren Teil liegt und das Loch von unten abgedeckt ist. Man gibt die Probe (einige Mikrogramme) auf das Loch und deckt mit dem rechten Drittel der Folie zu. Dann wird die gefaltete Folie zwischen zwei Platten bei 560 Atm. eine Minute gepreßt, vorsichtig auseinandergefaltet und in üblicher Weise in den Strahlengang des Spektralphotometers (Perkin-Elmer Modell 13, Mikroskop 38 A) montiert. Die experimentelle Handhabung sehr kleiner Mengen (5 μg und weniger) setzt allerdings einige Erfahrungen voraus; sie wird für KBr-Preßlinge, wo mehr Substanz zur Verfügung steht, erheblich erleichtert.

[1] Spectrochim. Acta (London) **12**, 276—277 (1958). Vet. Admin. Hospital, McKinney, Tex.; Southwestern Med. School, Dallas, Tex. (USA). H. Specker

Gaschromatographie. G. W. A. Rijnders[1] diskutiert die *Grundlagen gaschromatographischer Trennungen* und den Einfluß von flüssigen oder festen stationären Phasen bestimmter Polarität bzw. bestimmter physikalischer Eigenschaften.

[1] Chem. Weekbl. **54**, 669—674 (1958) [Holländisch]. Koninklijke/Shell-Lab., Amsterdam (Holland). D. Jentzsch

W. L. Jones und R. Kieselbach[1] teilen für die *praktische analytische Anwendung der Gaschromatographie einige nützliche Definitionen von Meßeinheiten* mit. Verff. empfehlen die Angabe der *durchschnittlichen linearen Trägergasgeschwindigkeit* u_g, die sich aus Säulenlänge L und Elutionszeit t_L der Luft (ungehindert durch die Säule wandernde Substanz) nach der Gleichung ergibt: $u_g = L/t_L$. Für eine bestimmte Säule ist bei einer Arbeitstemperatur die *Elutionszeit* t_x der Komponente x in guter Nährung nach der Formel $t_x = L/u_g \cdot R_f$ gegeben, wobei R_f das Verhältnis aus Proben- zu Trägergasgeschwindigkeit darstellt. Die *relative Trennung* $S_{1,2}$ zweier Komponenten 1 und 2 wird durch die Formel $S_{1,2} = (t_2 - t_1)/t_1$ (t = Retentionszeiten) beschrieben. Die *relative Bandenschärfe* Q wird durch den Quotienten aus Retentionszeit t_x und der Größe w (Abszissenabschnitt zwischen den an die Bandenflanken gelegten Tangenten) $Q = t_x/w$ angegeben. Die *Auflösung* R ergibt sich als Produkt aus relativer Trennung S und *relativer Bandenschärfe* Q mit der Gleichung $R = Q \cdot S_{1,2}$. Verff. halten die erwähnten Definitionen für einfacher und handlicher als die von Phillips[2] gegebenen. Dieser definiert die Auflösung R mit dem Ausdruck $R = [2(t_2 - t_1)]/(w_1 + w_2)$. Drei Prinzipskizzen veranschaulichen die Ausführungen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1590—1592 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). — [2] Phillips, C. S. G.: Second Symposium on Gas Chromatography Amsterdam, May 22, 1958. D. Jentzsch

D. Ambrose, A. I. M. Keulemans und J. H. Purnell[1] schlagen die *einheitliche Darstellung der bei der Gasverteilungschromatographie gewonnenen Retentionsvolumina* vor und empfehlen: Retentionsvolumen $V_R = F_c \cdot t'$ (F_c = Volumendurchfluß in der Zeiteinheit gemessen am Säulenausgang und bei Säulentemperatur; t' Zeit, welche zwischen Injektion der Probe und Austritt des Substanzmaximums verstreicht). Das Retentionsvolumen V'_R berücksichtigt den Druckgradienten der Säule $V'_R = V_R \cdot \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1}$ (P_i = Druck am Säuleneingang, P_0 = Druck am Säulenausgang). Retentionsvolumen und Verteilungskoeffizient k stehen in folgender Beziehung: $V'_R = V' + k \cdot V_S$ (V' = Gasraum der Trennsäule, V_S = Volumen der stationären Flüssigkeit). V' wird durch Injektion eines nicht in der Flüssigkeit löslichen, inerten Gases (N_2, O_2, H_2) bestimmt. Es empfiehlt sich, den Gasraum der Kolonne zu eliminieren und das korrigierte Retentionsvolumen wie folgt anzugeben:

$$V^0_R = V_R \cdot \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1} - V'.$$

Das spezifische Retentionsvolumen ist definiert als $V_g = \frac{273 \cdot V^0_R}{T_c \cdot w}$ (w = Gewicht der stationären Flüssigkeit, T_c = Säulentemperatur). Bei der Angabe von Daten zur Gaschromatographie sollte nach Vorschlag der Autoren künftig weitgehend auf die Abbildung der Originalchromatogramme verzichtet werden, da aus ihnen oftmals keine Schlüsse auf die Chromatographiebedingungen gezogen werden können. Bewährt hat sich die Angabe der relativen, auf eine Standardsubstanz bezogenen Retentionsvolumina (V^{rel}_R) in Tabellen, wobei V^{rel}_R mindestens bei 2 verschiedenen, möglichst weit auseinander liegenden Temperaturen anzugeben ist. Auch die graphische Darstellung der Abhängigkeit von $\log V^{rel}_R$ von $1/T$ wird

empfohlen. Bei Angabe der relativen Retentionsvolumina fallen gelegentliche Unsicherheiten in der Bestimmung der Druckgradienten und anderer Eigenschaften weg. Relative Retentionsvolumina sind mit Sicherheit leichter reproduzierbar und bequemer zu bestimmen. Eine Angabe der korrigierten Retentionsvolumina V_g in Form der Tabellierung der Konstanten A, B, C der Gleichung $\log V_g = \frac{A}{t + C} + B$ wird für die Sammlung und den Vergleich der gesammelten Daten empfohlen

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1582—1586 (1958). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex (England); Koninkl./Shell Lab., Amsterdam (Niederlande); Free School Lane, Cambridge (England). E. Bayer

O. Horn, U. Schwenk und H. Hachenberg[1] berichten über *Erfahrungen bei der gaschromatographischen Analyse von Gasgemischen bis zu 30 Komponenten.* Die angewendete Methode der Trennung eines Gemisches in verschiedenen Säulen erlaubt eine Bestimmung jeder Komponente im Bereich von 0,01—99,8 Vol-%. Die

Tabelle

Komponente		Stationäre Phase
H_2	Inert	Janák-Methode an A-Kohle, A-Kohle/Molekül-Siebe mit Argon als Trägergas
O_2	Inert	A-Kohle/Mol.-Siebe
N_2	Inert	A-Kohle/Mol.-Siebe
CO	Inert	A-Kohle/Mol.-Siebe an A-Kohle
CH_4	Inert	A-Kohle/Mol.-Siebe
CO_2		A-Kohle bei 80° C
Äthan	C_2	Silicagel, Acetonylaceton, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
Äthylen	C_2	Silicagel, Acetonylaceton, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
Acetylen	C_2	Silicagel, Acetonylaceton
Propan	C_3	Silicagel
Propylen	C_3	Silicagel, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
Allen	C_3	Acetonylaceton, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
Methylacetylen	C_3	An Acetonylaceton, wenn kein Penten(1) vorhanden
Diacetylen	C_4	Dioctylphthalat, wenn kein C_5 vorhanden } sonst Σ an 7,5 m-Deka-
Vinylacetylen	C_4	Dioctylphthalat, wenn kein C_5 vorhanden } hydronaphthalin-Säule
i-Butan	C_4	Dekahydronaphthalin (7,5 m)
n-Butan	C_4	Acetylaceton, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
n-Butylen (1)	C_4	Acetonylaceton
i-Butylen	C_4	Acetonylaceton
n-Butylen(2)-trans	C_4	Dekahydronaphthalin (7,5 m)
n-Butylen(2)-cis	C_4	Acetonylaceton, Dekahydronaphthalin (7,5 m)
Butadien-1,3	C_4	Acetonylaceton
C_5	C_5	Dekahydronaphthalin (3 m)

Analysenergebnisse einer solchen Mischung, die inerte Gase, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_2—C_5 enthält, werden neben den Eichfaktoren, den Bandenhöhen und den Bandenflächen mitgeteilt, wobei Ergebnisse nach der Janák-Methode zum Vergleich mitangegeben sind. Wasserstoff dient als Trägergas

Zur Trennung wurden folgende stationäre Phasen verwendet: Silicagel mit Wasserdampf beladen (Ludwigshafen B großporig, Korn ⌀ 0,2—0,3 mm, Säulenlänge 9,5 m, Säulen ⌀ 4 mm), Acetonylaceton (40 g auf 100 g Sterchamol, Korn ⌀ 0,3 bis 0,4 mm, Säulenlänge 15 bzw. 22 m, Säulen ⌀ 6 mm), Dekahydronaphthalin (40 g auf 100 g Sterchamol, Korn ⌀ 0,3—0,4 mm, Säulenlänge 3 bzw. 7,5 m, Säulen ⌀ 6 mm), Aktivkohle (Korn ⌀ 0,3—0,4 mm, Supersorbon Akt 3 Bayer, Leverkusen) und Aktivkohle + Molekülsieb (5 Å, Linde Air Products Co., New York). Die Zusammenstellung der Tabelle (S. 355) zeigt die Anwendung der Säulen auf die Trennung der einzelnen Komponentengruppen. Die auf Äthan bezogenen Retentionsverhältnisse sind im Original angegeben. Zu den Messungen wird ein in den Farbwerken Hoechst entwickeltes Gerät (von der Fa. E. Haage, Mülheim/Ruhr, vertrieben)

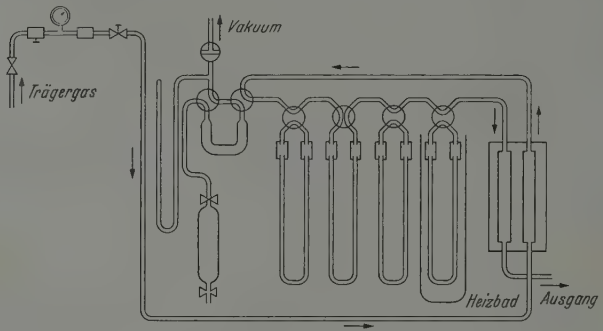


Abb. 1. Schematische Darstellung des Gaschromatographen nach Horn u. Mitarb. mit 4 verschiedenen Trennsäulen für Gase

mit 4 Trennsäulen verwendet. Vier Vierweghähne gestatten die in Reihe liegenden Säulen jeweils in den Trägergasstrom einzuschalten. Abb. 1 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die Thermostatisierung erfolgt mit einem Klimagerät. Platindrahtzellen (entwickelt im gleichen Werk) dienen zur Wärmeleitfähigkeitsmessung (Draht ⌀ 20 μ, Widerstand 83 Ω, Zellvolumen 8 ml). Als elektrische Schaltung wird eine Kompensationsschaltung gewählt. Als Recorder werden die Typen „Registrierender Kompensator PR 2210 A/21" (Philips) oder „Elektronischer Kompensationsschreiber TR 13-2" (Hartmann u. Braun) verwendet. — Bei Benutzung von 2 der beschriebenen Geräte soll die Analyse einer 30-Komponentenmischung einschließlich Auswertung etwa 3 Std in Anspruch nehmen.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 336—346 (1958). Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.-Höchst. D. Jentzsch

Papierchromatographie. Bei der *zentrifugal beschleunigten Ringchromatographie* hängt die optimale Trennwirkung und die Reproduzierbarkeit der Messungen außer von den bekannten Einflußgrößen der Rundfilterchromatographie auch von den besonderen Eigenschaften der Beschleunigungseinrichtung ab. H. J. McDonald, L. V. McKendell und E. W. Bermes, jr.[1] haben deren Einfluß am Beispiel der *Trennung von Bromphenolblau, Methylorange und Methylrot* mit einem Veronalpuffer als Laufmittel untersucht. Sie benutzen dazu einen motorgetriebenen, kreisförmigen und genau ausgewuchteten Chromatogrammträger in horizontaler Anordnung mit einer zwischen 250 und 1000 U/min regelbaren Drehzahl. Das

Laufmittel wird durch eine Capillare unter Heliumdruck nahe der Scheibenmitte in kontinuierlichem Strom mit wählbarer Geschwindigkeit zugeführt; die zu trennenden Substanzen werden ebenfalls nahe der Scheibenmitte punkt- oder kreisbogenförmig aufgetragen. — Die mit dieser Anordnung gemessenen R_f-Werte sind unter sonst gleichen Bedingungen weitgehend unabhängig von der gewählten Drehzahl und von der Papiersorte. Die Trennschärfe hingegen wird verhältnismäßig stark beeinflußt von der Geschwindigkeit der Laufmittelzufuhr. Bei zu raschem Zustrom wird ein Teil der Flüssigkeit an der Papieroberfläche entlanggeschleudert; dadurch werden die Zonen verwaschen. Auch breitet sich die Flüssigkeit nach dem Abstoppen der Scheibe noch weiter im Papier aus. Mit gegebenen Flüssigkeitsmengen erreicht die Größe der befeuchteten Fläche, die — wie bei der normalen Rundfilterchromatographie — elliptisch mit der Hauptachse in der Maschinenrichtung geformt ist, bei konstanter Drehzahl in Abhängigkeit von der Laufzeit einen Grenzwert; der gleiche Grenzwert wird bei konstanter Laufzeit in Abhängigkeit von der Drehzahl erreicht. Dementsprechend ist die Laufmittelzufuhr beim praktischen Arbeiten so einzurichten, daß die durch den Grenzwert bestimmte „minimale Durchfeuchtung" nicht überschritten wird. Unter solchen Bedingungen resultieren scharfe Zonen und auf wenige Prozente reproduzierbare R_f-Werte. Das gilt auch für die von den Verff. in analoger Weise vorgenommene *Trennung von Leucin, Methionin und Glycin* (je $5 \cdot 10^{-8}$ Mol) mit einem Laufmittel aus Butanol, Eisessig und Wasser (40:10:10)

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 259—265 (1958). Univ., Chicago, Ill. (USA). H. Hartkamp

H. Berbalk[1] beschreibt ein einfaches *Gerät zur Bestimmung des R_f-Wertes auf Papierchromatogrammen und -elektropherogrammen.* Mit Hilfe eines Schleifdrahtes, zweier Widerstände, eines Potentiometers und einer 2 V-Batterie können die R_f-Werte unmittelbar an einem Millivoltmeter abgelesen werden. Die Startlinie des Chromatogrammes wird an den Anfang des Schlußdrahtes S_D (Cekasdraht, 1 m lang, 0,3 mm ⌀) gelegt (vgl. Abb. 2). Den Schleifer *Sch* schiebt man auf die Frontlinie des Chromatogramms und stellt mit dem Potentiometer R_1 (600—700 Ω Endwert, 1—2 Watt) das Millivoltmeter mV (100 mV und 0,1 Milliamp. Endausschlag, Innenwiderstand 1000 Ω) auf 100. Beim Einstellen auf die Fleckenschwerpunkte sind nun die R_f-Werte am Anzeigeinstrument ablesbar. Durch geringe Ergänzungen ist auch eine photometrische Auswertung oder das Arbeiten mit einem Geigerzähler möglich.

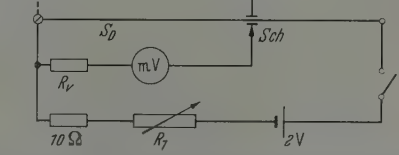


Abb. 2. Schaltskizze des Gerätes zur Messung der R_f-Werte nach Berbalk. *L:* durchsichtiges Lineal; R_V: Vorwiderstand; S_D, *Sch*, R_1, mV siehe Text.

[1] Mh. Chem. **89**, 548—550 (1958). T. H. Wien (Österreich). D. Jentzsch

H. F. Linskens[1] beschreibt eine *Einrichtung zum Ausmessen von Radiochromatogrammen und -pherogrammen,* die durch Umbau und Erweiterung des bewährten Philips-Bleiturmes (PW 4122/23/24) entstanden ist. Mit Hilfe einer verstellbaren Meßbank können die zu untersuchenden Papierstreifen ablesbar verschoben werden. Masken verschiedener Größen, die auf die Chromatogramme gelegt werden, gestatten die Auswertung verschieden großer Flecken bzw. Streifen.

Die Impulse je Flächengröße des Maskenfensters werden in Abhängigkeit von der Entfernung vom Startpunkt aufgetragen, so daß die Maxima bestimmbar werden. 3 Abbildungen zeigen Einzelheiten der Anordnung.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 471—472 (1958). Univ. Nijmegen (Niederlande).
D. JENTZSCH

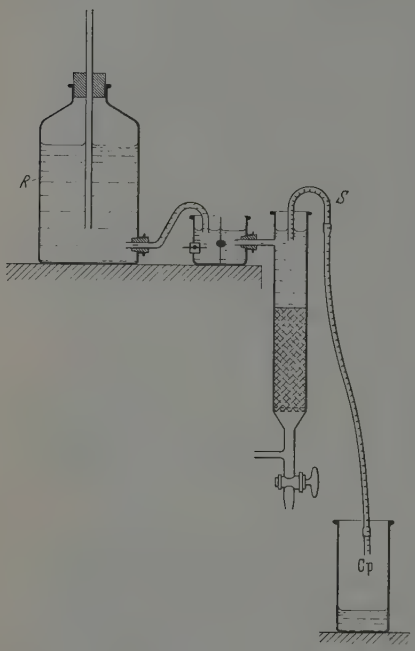


Abb. 1. Anordnung zum Wechsel von Pufferlösung nach AUGER u. BOUSSIER

Glasfaserpapier eignet sich nach Untersuchungen von V. PREY und A. KABIL[1] hervorragend als „Reaktionsgefäß" zur Ausführung mikrochemisch-organischer Reaktionen mit Substanzmengen von 50—500 μg. Mit Hilfe eines von den Verff. beschriebenen Mikroautoklaven mit mit Rhodium belegtem Reaktionsraum (Abbildung im Original), können solche Reaktionen auch bei erhöhter Temperatur (bis 300° C) und unter Druck ausgeführt werden. Die Reaktionsprodukte lassen sich wegen der geringen Adsorptions- und Austauschkapazität des Glasfaserpapieres quantitativ und auch — bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel — selektiv eluieren und z. B. auf chromatographische Papiere übertragen. Diese Papiere legt man dabei auf einen heizbaren Zylindertisch, durch dessen etwa 6 mm weite Bohrung ein schwacher Luftstrom gesaugt wird. Damit erreicht man, daß die eluierte Substanz auf einer kleinen Fläche konzentriert wird.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 260 bis 262 (1958). T. H. Wien.
H. HARTKAMP

Die neueren Ergebnisse über die Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie faßt J. INCZÉDY[1] zusammen. Es werden die theoretischen Fragen erörtert, der Austausch von Metallionen durch Anion-, bzw. Kationaustauscher, wie auch Trennung von Ionen und Anwendung in der organisch-chemischen Analyse besprochen.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 293—299 (1958) [Ungarisch]. Techn. Univ. Budapest (Ungarn).
J. PLANK

Elektrophorese. L. AUGER und G. BOUSSIER[1] beschreiben eine Anordnung, die mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche den Wechsel von Pufferlösungen während einer Säulenelektrophorese erlaubt. Es gelingt so, den p_H-Wert trotz Elektrolyse konstant zu halten. Der Aufbau der Anordnung geht aus Abb. 1 hervor. Durch die Größe der Capillare *Cp* wird die Abflußgeschwindigkeit über *S* geregelt und damit das Nachlaufen aus dem Reservoir *R* bestimmt.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1379—1381 (1958). Fac. Méd., Paris (Frankreich).
D. JENTZSCH

Über die Anwendung von Arsenazoreagens für die Bestimmung verschiedener Elemente gibt A. F. KUTEJNIKOV[1] eine Übersicht. Diese zeigt, daß Ti, Zr, (Hf), Th, U und andere Aktiniden in der 4wertigen Form mit Arsenazo in saurer Lösung (p_H 2,0—2,5) Komplexe von der Zusammensetzung Metall: Arsenazo = 1:1 bilden, bei deren Bildung $2H^+$ je Mol Arsenazo frei werden. Die Absorptionsmaxima liegen im Bereich 550—575 mμ. Bei höheren p_H-Werten (p_H 4,0—8,0) entstehen auch Komplexe mit dem Verhältnis 1:2. — Die 3wertigen Elemente Al, Ga, In, Seltene Erden, Y, Sc, U, (Be) geben Komplexe 1:1 in schwächer saurer Lösung. Bei ihrer Bildung wird $1H^+$ je Mol Arsenazo frei. Die Komplexe von Al, In, Ga und Be sind nur in engen p_H-Bereichen beständig (z. B. Al bei p_H 4,2—4,7, Be bei p_H 5,3—5,8). Die Absorptionsmaxima liegen bei 550—565 mμ. Die Unterschiede in den p_H-Intervallen der Beständigkeit ermöglichen u. a. die Bestimmung von *Th und Seltenen Erden nebeneinander*, von U^{IV} *neben* U^{VI} und *die Bestimmung der Summe der Seltenen Erden*. — Cu, Ni, Co bilden Komplexe (1:1) nur im alkalischen Gebiet (p_H 11,0—13,5), wo die Verbindungen der meisten anderen Elemente schon zersetzt sind. Das gibt die Möglichkeit zur *Bestimmung von Ni, Co und Cu in Gegenwart von Fe, Cr und anderen Elementen*. *Cu* kann spektrophotometrisch oder auch durch komplexometrische Titration bei p_H 11—12 bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Lab. **24**, 1050—1052 (1958) [Russisch]. Allunions-Inst. f. mineralische Rohstoffe. K. HERTZOG

Über Farbreaktionen von 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazol mit verschiedenen Metallionen, wie Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} *und* Cd^{2+}, berichten T. YANAGIHARA, N. MATANO und A. KAWASE[1]. Das Reagens bildet grüne, blaue und violett gefärbte Metall-Chelatkomplexe, die sich mit organischen Lösungsmitteln extrahieren lassen. Diese Reaktionen sind sehr empfindlich und können zum Nachweis geringer Metallmengen herangezogen werden. Das Reagens wird durch Kupplung von diazotiertem 2-Amino-4-methylthiazol mit p-Methoxyphenol dargestellt. Der FP beträgt 116,3°C.

[1] Jap. Analyst **7**, 496—500 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Res. Inst. Metals (Japan). H. ZIMMER

Reinigung von Dithizon bei der Bestimmung von Mikromengen eines Metalls. Dithizon enthält oft Oxydationsprodukte, wie z. B. Diphenylthiocarbodiazon. A. I. MARKOVA[1] schlägt vor, die Reinigung mit Ascorbinsäure vorzunehmen, um die Oxydationsprodukte wieder zu reduzieren. — *Arbeitsweise*. Man löst 1 g des Reagenses in 100 ml Chloroform, versetzt mit 10 ml 3%iger Ascorbinsäurelösung und 100 ml 1:100 verd. Ammoniak und schüttelt 2 min kräftig durch. Die Chloroformschicht trennt man vollständig in einen zweiten Scheidetrichter ab und wiederholt die Operation unter Zugabe von jeweils 10 ml Ascorbinsäurelösung noch 5 bis 6 mal, solange die ammoniakalische Schicht noch orange gefärbt wird. Aus den ammoniakalischen Extrakten, die das Dithizon enthalten, fällt man vorsichtig unter Umschütteln mit 1:1 verdünnter Salzsäure das Dithizon aus, wobei die rotorange Farbe der Lösung nicht nach Blaßgrün umschlagen darf. Man filtriert das Dithizon in ein Papierfilter, wäscht 2 bis 3 mal mit 1%iger Ascorbinsäurelösung und läßt an der Luft trocknen. Das trockene Produkt ist feinkristallin und gut und schnell löslich in Tetrachlorkohlenstoff zu einer bei Zimmertemperatur etwa 8 Monate beständigen Lösung. Mit steigender Verdünnung und zunehmender Temperatur nimmt die Haltbarkeit ab. (Eine 0,0025%ige Lösung ist bei 40°C nur 2 Tage beständig.) Wenn man das unreine Dithizon zu Anfang in Tetrachlorkohlenstoff statt in Chloroform löst, erhält man ein zwar reines, aber nicht kristallines Produkt, das sich nur langsam in CCl_4 löst und dessen Lösungen nicht sehr beständig sind.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1069 (1958) [Russisch]. Allunions-Wiss. Forsch.-Inst. f. Hydrogeologie und Ingenieurgeologie. H. NIESWAND

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. *Über die colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazol* berichten T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase[1]. Das Reagens bildet mit Kupfer zwei Chelatkomplexe. Ein Komplex ist grüngefärbt, wasserlöslich und enthält ein Mol Cu auf 1 Mol Reagens. Der zweite Komplex ist blau gefärbt und nur teilweise in Wasser löslich. Er löst sich aber in Isoamylalkohol und enthält 2 Mole Reagens je Mol Kupfer. Die Empfindlichkeit des grünen Komplexes beträgt bei p_H 5 0,003 μg/ml, die des blauen in Isoamylalkohol bei p_H 8 0,0019 μg/ml. Das Reagens läßt sich auch als Metallindicator bei der maßanalytischen Bestimmung von Wismut und Indium mit ÄDTA und Kupfersalzlösung heranziehen.

[1] Jap. Analyst **7**, 500—505 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Res. Inst. Metals (Japan). H. Zimmer

Die jodometrische Bestimmung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-ionen beruht nach dem Verfahren von S. A. Kiss[1] auf der Tatsache, daß Kupferionen mit Weinsäure in alkalischer und neutraler Lösung beständige Komplexe bilden, diese aber in saurer Lösung zerfallen. Die Probe (Kupferlauge zum Binden von Kohlenoxyd bei der Ammoniaksynthese) wird mit einer Kaliumtartrat enthaltenden Jodlösung vermischt, wodurch die Kupfer(I)-ionen zu Kupfer(II)-ionen oxydiert werden. Das restliche Jod wird in neutraler Lösung mit Natriumthiosulfat gemessen und gibt die Kupfer(I)-menge an. Nachher wird die Lösung angesäuert, der Komplex zerstört und nun die gesamte Kupfermenge jodometrisch gemessen. Das Verfahren hat sich als Schnellmethode im Betrieb bewährt.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 305—306 (1958) [Ungarisch]. Borsodi Vegyikombinát, Kazincbarcika (Ungarn). J. Plank

Eine einfache maßanalytische Methode zur Bestimmung von Silber beschreiben S. V. Suryanarayana, A. K. Bose und H. N. Das Gupta[1]. Die Silbersalzlösung wird mit Standard-Kaliumjodidlösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd und Stärkelösung titriert. Nach Erreichung des Äquivalenzpunktes reagiert das überschüssige Kaliumjodid mit Wasserstoffperoxyd zu freiem Jod, das durch die Blaufärbung mit Stärkelösung den Endpunkt der Titration anzeigt. — *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung wird mit 10—20 ml Schwefelsäure (1:5), 5—10 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung sowie 2 ml 1%iger Stärkelösung versetzt und mit Standard-Kaliumjodidlösung bis zum Auftreten der Blaufärbung titriert. Vergleiche mit der Volhard-Methode zeigen, daß das Verfahren auch bei stark variierenden Silberkonzentrationen befriedigende Resultate liefert. Zink, Blei, geringe Kupfermengen, verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure sowie Oxalsäure stören die Bestimmung nicht. — Eine weitere Mitteilung über die Anwendung des Verfahrens ist in Aussicht gestellt.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 528 (1958). Indian School of Mines & Appl. Chem., Dhanbad (Indien). H. Zimmer

Magnesium. V. I. Kuznecov, L. M. Budanova und L. A. Nenaševa[1] empfehlen als *neues Reagens zur photometrischen Bestimmung von Magnesium* die Verbindung „*Phenazo*" [3,3'-Dinitro-4,4'-bis (-4-hydroxybenzolazo-)-biphenyl]. Das Reagens ist unlöslich in Wasser und Säuren, mit gelber Farbe löslich in Äthanol, Aceton, Chloroform und Benzol; die Lösung in Alkali ist schwach gefärbt. Die

alkoholische Lösung des Reagenses ist sehr beständig, auch die alkalische Lösung hält sich einige Wochen. In Gegenwart von $Mg(OH)_2$ wird die Lösung blauviolett. Die Reaktionsbedingungen für die Mg-Bestimmung sind denen bei der Bestimmung mit Titangelb ähnlich. Man kann in Lösungen arbeiten, die in bezug auf Alkalihydroxyd bis zu 2 n sind. Die colorimetrische Mg-Bestimmung kann in Gegenwart von bis zu 10% H_2O_2 oder 15% NaClO vorgenommen werden. Silicat und Carbonat sind weniger störend als bei der Bestimmung mit Titangelb. Das ermöglicht die Bestimmung von Mg in Aluminiumlegierungen, die bis 15% Si enthalten. Titan kann ohne zu stören in der 2000fachen Menge gegenüber Mg vorhanden sein. — *Bestimmung in Titanlegierungen.* 1 g der Legierung wird unter Erwärmen in 70 ml Salzsäure (D 1,12) gelöst, wobei man ein starkes Eindampfen vermeidet. Von der auf 250 ml aufgefüllten Lösung entnimmt man 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, versetzt mit 1,5 ml Perhydrol, sowie 10 ml 0,5%iger, mit Phenol stabilisierter Gelatinelösung und gibt dann 5 ml 0,005%iger Phenazolösung in Alkohol oder 0,1 n Natronlauge zu. Man setzt dann noch 20 ml 20%ige NaOH-Lösung zu und füllt auf. Spätestens eine Stunde nach der Alkalizugabe mißt man bei 575 mμ (Gelbfilter mit Schwerpunkt 560—580 mμ). Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 0,250 g Magnesium hoher Reinheit in 10 ml Salzsäure mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. — *Bestimmung in Aluminiumlegierungen.* 0,2 g der Legierung löst man in 20 ml 20%iger Natronlauge, verdünnt mit Wasser auf 120—150 ml und filtriert vom unlöslichen Rückstand ab, den man mit 2%iger NaOH-Lösung wäscht. Man löst dann den Rückstand mit 10 ml Salzsäure vom Filter, macht die Lösung im 100 ml-Meßkolben gegen Kongopapier alkalisch, versetzt mit 16 ml 5%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und füllt auf. — Wenn die Legierung nickelfrei ist und weniger als 0,5% Mangan enthält, kann man an Stelle der Diäthyldithiocarbaminatlösung einen Boratpuffer von p_H 9,5—9,6 zugeben (0,05 m $Na_2B_4O_7$-Lösung + 0,1 n NaOH-Lösung im Verhältnis 4:1). 5 oder 10 ml der aufgefüllten und filtrierten Lösung verdünnt man im 100 ml-Meßkolben auf etwa 50 ml, gibt 5 ml 0,5%ige Gelatinelösung, 10 ml 0,005%ige Phenazolösung und 15 ml 20%ige Natronlauge zu, füllt auf und colorimetriert innerhalb 1 Std wie bei Titanlegierungen beschrieben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1053—1056 (1958) [Russisch]. Vernadski-Inst. f. Geochem. und anal. Chem. Akad. Wiss. (UdSSR). H. Nieswand

Über eine Untersuchung der Reaktion zwischen Magnesiumhydroxyd und Jod nach dem phototurbidimetrischen Titrationsverfahren berichtet A. S. Babenko[1]. Der Verf. sucht die optimalen Mengenverhältnisse Magnesium, Jod und Kaliumjodid in der zu titrierenden Lösung festzustellen, die die beste Genauigkeit bei der phototurbidimetrischen Bestimmung des Magnesiums gewährleisten. Im allgemeinen wird wie folgt verfahren. Die Titrationslösungen werden durch Vermischen einer Lösung von 0,001 m Jodlösung (enthaltend einen notwendigen Zusatz an KJ) mit einer 0,001 m Magnesiumnitratlösung (unter Zusatz einer berechneten Menge von KNO_3, zwecks Ausgleichung der Ionenstärke der Lösungen) bereitet, wobei zur Stabilisierung der entstehenden Suspension je 50 ml der Gesamtlösung noch 10 ml einer 10%igen Glycerinlösung zugesetzt werden. Titriert wird mit verdünnter CO_2-freier NaOH-Lösung. Die turbidimetrischen Messungen werden im Photocolorimeter, unter Verwendung eines Grünfilters (500 mμ) durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert der notwendige Jodüberschuß fast gar nicht, während die gefärbte Suspension im Bereich von 5—20 μg Mg/ml dem Lambert-Beerschen Gesetz gemäß absorbiert. Das Maximum der Absorption liegt bei dem Molverhältnis $2Mg(OH)_2 : J_2$. (Jod und Kaliumjodid sind im Verhältnis J_2:KJ = 1:100 vorhanden.) Die

Berechnung erfolgt aus der Eichkurve (aufgezeichnet nach dem Verfahren der Zusätze), die relativen Fehler liegen bei etwa $\pm 10\%$ Mg.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 661—667 (1958) [Russisch]. Univ. Tschernowitz (Černovic), Lehrstuhl für analyt. Chem. A. v. WILPERT

Die quantitative spektrochemische Bestimmung von Barium und Strontium behandeln R. J. GRABOWSKI und R. C. UNICE[1] in einer Untersuchung, die besonders auf die Störungen durch andere Analysenbestandteile eingeht. In zahlreichen Kurven werden für die Linien Ba 4554, Sr 4215 und Sr 4077 die Abweichungen von dem wahren Wert bei Zusatz abgestufter Mengen von Al, Ca, Mg, Al + Ca, Al + Mg und Ca + Mg wiedergegeben. Die Versuche liefern die Voraussetzung, um diese Störungen in der Analyse durch entsprechende Gehalte der Eichproben zu eliminieren. Das Analysenmaterial wird mit Soda geschmolzen, in Salzsäure gelöst und mit rotierender Scheibenelektrode im Hochspannungsfunken bei 0,007 μF, 360 μH und 7 RFamp. angeregt. Als Bezugselement wird dem Analysenmaterial sowie den Standardproben Indium zugesetzt. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven. Analysen- bzw. Bezugslinien sind In 4511,3; Be 4554,0; In 4101,8; Sr 4077,7 und Sr 4215,5.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1374—1379 (1958). Shell Develop. Co., Houston, Tex. (USA). J. van CALKER

Bor. *Die spektrophotometrische Mikrobestimmung von Bor* über seinen isolierten Bariumtartratkomplex wird von E. BOVALINI und M. PIAZZI[1] empfohlen. Dieser Komplex (Zusammensetzung $Ba_5B_2C_{16}H_8O_{24})^{2,3}$ ist durch seine Unlöslichkeit in wäßrig-ammonikalischer Lösung von p_H 8,8, bei Zugabe von Aceton auch bei niedrigeren p_H-Werten, ausgezeichnet, und ist daher bereits für gravimetrische Bestimmungen vorgeschlagen worden[2]. Zur spektrophotometrischen Bestimmung wird die Weinsäure mit Schwefelsäure freigesetzt. Die Messung erfolgt dann auf Grund der Reaktion von M. PESEZ[4] nach einem von E. BOVALINI und A. CASINI[5] angegebenen Verfahren. 20—140 μg Bor sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5$ bis etwa $\pm 1\%$ zu bestimmen. — *Zur Ausführung* dampft man ein abgemessenes Volumen der Boraxlösung in einer kleinen Quarzschale auf 0,1—0,2 ml (bei einer Borkonzentration von 10—120 μg) oder 0,3—0,4 ml (bei größeren Bormengen) auf dem Wasserbad ein und versetzt mit der 4- bzw. 5fachen Menge an Fällungsreagens (siehe unten). Nach wenigstens einstündigem Stehen filtriert man in einen Filtertiegel G 4. Zum Waschen des Niederschlags verwendet man ein Gemisch aus Aceton, Wasser und 15 n Ammoniak (1:1:2), bei Niederschlagsmengen mit bis 120 μg Bor, nicht mehr als 1 ml, bei größeren 1,5 ml. Die Waschflüssigkeitsmengen teilt man in 4 Teile, die für Schale und Filter reichen müssen. Für sämtliche Lösungen benutzt man ausschließlich bidest. Wasser. Nach dem Waschen trocknet man Schale und Filter bei 100° C 1 Std lang. Hierauf gibt man wiederholt in die Schale und auf das Filter konz. Schwefelsäure, saugt in ein 150 ml-Reagensglas mit Schliffstopfen und füllt zu 100 ml auf. Hierauf führt man die Weinsäurebestimmung nach BOVALINI und CASINI[5] durch, indem man mit 2 Tr. modifiziertem Pesez-Reagens (4 g Resorcin + 20 g KBr + 90 ml Wasser + 2 ml konz. Schwefelsäure, auf 100 ml Lösung) versetzt, 45 min auf das kochende Wasserbad bringt und nach Abkühlung die Absorption der Lösung bei 653 mμ in einer 1 cm-Küvette mißt. Als Bezugslösung verwendet man 100 ml konz. Schwefelsäure, die man mit 2 Tr. Reagens versetzt und ebenfalls 45 min auf dem Wasserbad erwärmt. Aus den erhaltenen Weinsäurewerten berechnet man die Borwerte mit dem Faktor $B/2C_4H_6O_6 = 0{,}036046$. Die Eichkurve (Absorption bei 653 mμ gegen Bormengen in Mikrogrammen), in analoger Weise gewonnen, ist eine Gerade. — *Fällungsreagens.* Man löst 13 g Bariumchlorid-dihydrat, 14 g

D-Weinsäure und 240 g Ammoniumchlorid in 1 l Wasser. Diese Lösung (p_H 2) läßt man 24 Std stehen und filtriert. Vor Benutzung fügt man im Volumverhältnis 1:10 15 n Ammoniak zu, wodurch der p_H-Wert auf 8,8 eingestellt wird.

[1] Ann. Chimica **48**, 305—309 (1958). Univ. Siena und Accad. Navale, Livorno (Italien). — [2] GAUTIER, J. A., u. P. PIGNARD: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 793 (1951); C. R. Acad. Sci. **235**, 242 (1952); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952). — [3] BOVALINI, E., u. M. PIAZZI: Ann. Chimica **48**, 234 (1958). — [4] J. Pharmac. Chim. **21**, 542 (1935); vgl. diese Z. **109**, 133 (1937). — [5] Ann. Chimica **44**, 745 (1951).
H. FREYTAG

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Bor neben Uran und Aluminium versetzen K. W. PUPHAL, J. A. MERRILL, G. L. BOOMAN und J. E. REIN[1] die salzsaure Lösung mit Carminsäure und messen die Lichtabsorption gegen eine Vergleichslösung, die ebensoviel Al und U enthält. Das Verfahren wurde zur Analyse von *Aluminium-Uran-Brennstoffelementen*, von *borcarbidhaltigem Aluminium* und von *Polyäthylengefäßen, die mit Bor imprägniert* sind, ausgearbeitet. — *Ausführung.* Man löst 0,5—2 g der Al-U-Legierung mit 10 ml Salzsäure und 15 ml Wasser je Gramm Einwaage unter Kochen am Rückflußkühler, versetzt die Lösung mit 2 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung je Gramm, verkocht das überschüssige Wasserstoffperoxyd, verdünnt nach dem Abkühlen auf 40 ml und filtriert. — Bei *Borcarbid* wählt man die Einwaage so, daß sie etwa 1—5 mg B enthält, löst unter Zusatz von 1 g aschefreiem Filtrierpapier wie oben beschrieben, filtriert (Whatman Nr. 42) und wäscht mit kaltem Wasser. Den Rückstand erhitzt man nach dem Veraschen im Platintiegel mit 4 g Na_2CO_3 15 min auf 900°C, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, säuert mit 20 ml Salzsäure an und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. — Borhaltige Polyäthylengefäße verascht man im Platintiegel, gibt 0,5 g Na_2CO_3 hinzu, glüht und verfährt weiter wie oben. — Einen aliquoten Teil der so dargestellten Lösungen, höchstens jedoch 2 ml, mit 0,01—0,07 mg Bor verdünnt man auf 2 ml, gibt 2 Tr. Salzsäure hinzu, mischt, kühlt in Eiswasser, versetzt mit 10 ml kalter Schwefelsäure und dann bei Zimmertemperatur mit 10 ml der Carminsäurelösung (0,92 g/l 96%iger Schwefelsäure), füllt nach 1 Std im 25 ml-Meßkolben mit Schwefelsäure zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 585 mμ gegen eine Vergleichslösung, die bei den *Al-U-Legierungen* ebensoviel dieser Elemente enthält, wie in der Probe vorliegen. Bei den anderen dient Wasser als Vergleich. — Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1612—1614 (1958). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Id. (USA).
G. DENK

Zur Analyse von elementarem Bor und Boriden empfehlen L. JA. MARKOVSKIJ und G. V. KAPUTOVSKAJA[1] eine Methode, die darauf beruht, daß Bor und eine Reihe von Metallboriden in Kaliumperjodat- oder Kaliumjodatlösung gelöst werden und die nach $3\,KJO_4 + 2\,B \rightarrow 3\,KJO_3 + B_2O_3$; $KJO_3 + 2\,B \rightarrow KJ + B_2O_3$ entstandene Borsäure in Gegenwart von Mannit acidimetrisch titriert wird. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage von 0,02 g Bor oder Borid wird mit einer Lösung von 0,5 g KJO_4 oder KJO_3 und 1 ml konz. Salzsäure oder Salpetersäure unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung erhitzt und dann abgekühlt. Man beseitigt den Jodat- bzw. Perjodatüberschuß durch Zugabe von 4—5 ml 0,1 n Salz- oder Salpetersäure und 0,1 g Kaliumjodid, beseitigt das Jod zunächst mit gesättigter, dann mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und entfernt die überschüssige Mineralsäure durch mehrmaliges Zugeben kleiner Mengen KJ und KJO_3, wobei man das ausgeschiedene Jod jedesmal mit Thiosulfatlösung entfernt. Die farblose Lösung titriert man dann mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung gegen Phenolphthalein unter Zugabe von 0,3 g Mannit.

Nach Erreichen des Endpunktes gibt man wieder 0,3 g Mannit zu und titriert weiter, bis nach weiterer Zugabe von Mannit die rosa Färbung der Lösung nicht mehr verschwindet. Die Bestimmung dauert insgesamt etwa 1,5 Std. Bei schwer aufschließbaren Boriden, z. B. bei Magnesiumborid MgB_{12}, löst man die Hauptmenge wie oben und filtriert dann durch ein Papierfilter vom Unlöslichen ab. Das Filtrat verarbeitet man wie oben. Den Rückstand schließt man im Platintiegel mit Soda-Pottasche auf, neutralisiert mit Salzsäure und säuert schwach an. Man kocht die Lösung 30 min unter Rückfluß zur Entfernung von CO_2, beseitigt den Säureüberschuß und verfährt weiter wie oben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1065—1066 (1958) [Russisch]. Staatl. Inst. f. angewandte Chem. (UdSSR) K. Hertzog

Die Bestimmung von Mikromengen Cer(III) gelingt nach S. Misumi, T. Taketatsu und Y. Ide[1] durch *Extraktion des 5,7-Dibromoxinats mit Chloroform.* In einer Lösung vom p_H-Wert 8,5 sind 1,0—20,0 μg Ce bei 513 mμ spektralphotometrisch bestimmbar. — *Ausführung.* Man fügt zu der schwach sauren Lösung, die weniger als 20 μg Ce/ml enthält, 1 ml 10%iger Weinsäurelösung und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak auf p_H 8,4—8,6. Man verdünnt auf 40 ml und schüttelt mit 4 ml 0,1%iger Lösung von Dibromoxin in Chloroform, extrahiert gleich danach das Cerdibromoxinat durch 5maliges Ausschütteln mit Chloroform, filtriert und wäscht das Filter mit wenig 0,1%iger Dibromoxinlösung nach. Die vereinigten Auszüge füllt man auf 25 ml auf und photometriert nach 3 Std in 10 mm-Zellen bei 513 mμ. — Th, Zr, Fe, Fluorid und Phosphat stören die Bestimmung sehr, geringere Störungen verursachen La, Pr, Nd, Sm, U, V, Al, Be, Mn, Pb, Bi, Ni, Co, Zn.

[1] Memoirs Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C. (Chem.) **3**, 55—61 (1958) H. Kurtenacker

Trennung des Thoriums von Titan, Zirkonium und anderen Begleitelementen durch Fällung aus homogener Lösung. F. V. Zaikovskij und L. I. Gerchardt[1] empfehlen die Abscheidung des Thoriums als Oxalat unter Verwendung von Acetondioxalsäure als Fällungsreagens. Das Thoriumoxalat fällt grobkristallin aus, Zr und Ti werden nur in geringer Menge (50 μg) mitgefällt, so daß sie die nachfolgende Bestimmung des Thoriums mit Arsenazo nicht stören. Die Acetondioxalsäure wird durch Trocknen von 150—200 g Oxalsäure (4 Std bei 90—100° C) Zerkleinern und nochmaliges Trocknen ($1^1/_2$ Std), danach Lösen von 40 g Oxalsäure in 100 ml wasserfreiem Aceton (KP 56° C) dargestellt. Zur *Fällung des Thoriums* werden 50 ml der Th-Lösung (96,7 μg Th) bei p_H 0,6—1,5 (0,5—2,0) nach Zusatz von 7 ml Acetondioxalsäurelösung 15 min gekocht (vollständige Fällung in 15 bis 18 Std). Am nächsten Tage wird das Thoriumoxalat abfiltriert, 2—3mal mit 1%iger Oxalsäurelösung gewaschen, getrocknet und verglüht. Man schmelzt den Rückstand mit 0,8—1 g Na_2O_2, löst in 25 ml Wasser, filtriert, wäscht, löst das Thoriumhydroxyd in heißer 0,09 n Salzsäure und bestimmt Th mit Arsenazo nach dem Verfahren der Verfasser[2]. Große Mengen Fe, Al, Zr und Ti, NH_4-Salze, Phosphate u.a. hemmen die völlige Ausfällung kleiner Th-Mengen. — Zur *Bestimmung kleiner Thoriummengen in Naturstoffen* schmelzt man 0,5 g trocknes Na_2O_2, 5—6 mg Eisenoxyd, 0,025—0,25 g Mineral und weitere 2,5—4 g Na_2O_2 bei 550° C, löst die Schmelze in 60—100 ml Wasser (20—25 min), filtriert, wäscht die Hydroxyde 2- bis 3mal mit 0,5%iger NaOH-Lösung, löst sie dann in 20—30 ml 5 (vol.-)%iger heißer Salzsäure, setzt zur Lösung gesätt. Natriumacetatlösung bis $p_H \sim 5$ (Rötung von Kongopapier), Wasser bis 100 ml, 1 ml 25%iger $CaCl_2$-Lösung und 15 ml Acetondioxalsäurelösung hinzu, siedet 15—20 min, füllt auf 100 ml auf

und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man, wäscht mit 1%iger Oxalsäurelösung 4- bis 6mal nach, trocknet und verglüht bei 600—700°C, benetzt den Rückstand, löst ihn in 4—5 ml konz. Salzsäure, engt ein, löst in 8—10 ml Wasser, neutralisiert mit Ammoniak bis $p_H \sim 3$ (Kongopapier), setzt 2 Tr. Salzsäure (D 1,12) hinzu, führt in einen 25 ml-Meßkolben über, setzt 0,5 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung hinzu und füllt zur Marke mit 0,09 n Salzsäure auf. Man entnimmt dieser Lösung 2—20 ml, setzt 0,5 ml 10%ige Weinsäurelösung, 3 ml 0,05%ige Arsenazolösung und 0,09 n Salzsäure bis zur Marke (25 ml) hinzu und bestimmt die optische Dichte im Photocolorimeter (Küvetten: 30 mm) bei 570 mμ mit Gelbgrünfilter. Die Auswertung erfolgt aus der Eichkurve (5—70 μg Th/25 ml). Man kann 0,002—3,0% Th in Erzen bestimmen. Die relativen Fehler können bis über 20% ansteigen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 513–518 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions Inst. für Mineralrohstoffe, Moskau. — [2] Zaikovskij, F. V., und L. I. Gerchardt: Ž. anal. Chim. **13**, 274 (1958); vgl. diese Z. **166**, 366 (1959). A. v. Wilpert

Uran. K. Györbiró[1] berichtet über Erfahrungen bei der *polarographischen Bestimmung von Uran*. Sechswertiges Uran wird an der tropfenden Quecksilberelektrode in mehreren Schritten reduziert, aber bei p_H 2 –3 erscheinen nur zwei Stufen. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die erste Stufe, es stören aber solche Ionen, deren Reduktionspotentiale dem Halbstufenpotential von Uran(VI) nahe liegen und in höherer Konzentration anwesend sind. Besonders stören Eisen(III)- und Vanadium(V)-Ionen. Von den verschiedenen, zur Verhinderung der Störung empfohlenen Methoden erwies sich die mit Ascorbinsäure am besten. — *Ausführung*. Von der Probelösung wird in einen 25 ml-Meßkolben soviel abgemessen, daß die Urankonzentration im Endvolum 10—150 μg/ml beträgt. Nach Zugabe von 0,5 g Ascorbinsäure wird der p_H-Wert auf 3—3,5 eingestellt, 1 Tr. einer 1%igen Gelatinelösung zugesetzt und das Volum auf 25 ml ergänzt. 10 ml dieser Lösung werden in der Polarographierzelle mit Stickstoff entlüftet, dann polarographiert man von 0 Volt an. Es wird auch die Nullinie des Galvanometers aufgenommen. Die Auswertung des Polarogramms kann mit der Additionsmethode erfolgen. Polarographiert soll bald, aber mindestens binnen 1 Std nach Zugabe der Ascorbinsäure werden, sonst ergeben sich kleinere Urangehalte. Das Verfahren ist auf ±5% genau und besonders für Serienanalysen geeignet.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 306—308 (1958) [Ungarisch]. Techn. Univ., Budapest (Ungarn). J. Plank

Anwendung von Kaliumjodat zur Bestimmung von vierwertigem Uran. Je. S. Prževal'skij, Je. R. Nikolaeva und N. I. Udal'cova[1] haben die Bedingungen festgestellt, unter denen sich Uran(IV)-jodat als Niederschlag von der konstanten Zusammensetzung $U(JO_3)_4$ abscheidet. Man versetzt dazu die Prüflösung (15—30 ml, enthaltend 4—5% Schwefelsäure) bei einem Gehalt von 5 mg U und mehr mit dem halben Volumen an 10%iger KJO_3-Lösung in 10%iger Schwefelsäure (liegen nur 1—2 mg Uran vor, setzt man $^2/_3$ des Volumens der Prüflösung an KJO_3-Lösung hinzu), wonach man das doppelte Volumen an 0,8%iger KJO_3-Lösung (in 2%iger Schwefelsäure) zugibt. Man filtriert den Niederschlag (Glasfiltertiegel Nr. 4), wäscht zuerst mit 0,4%iger KJO_3-Lösung (in 1%iger H_2SO_4), dann mit Alkohol, zuletzt mit Äther, trocknet bei 100—120°C und wägt (unter diesen Bedingungen zersetzt sich der Niederschlag nicht einmal beim Erhitzen auf 170°C). Der Umrechnungsfaktor auf Uran beträgt 0,2539. Man kann den Niederschlag auch jodometrisch titrieren, indem man ihn in 20 ml 10%iger Schwefelsäure löst, 20 ml 5%iger KJ-Lösung zugibt und mit Thiosulfat titriert. 1 g-Atom entspricht 22 g-

Äquiv. Jod. — Cu, Mo, V und der 50fache Überschuß Al stören nicht. Fe muß entfernt werden, da geringe Fe^{2+}-Mengen die vollständige Ausfällung von Uran hemmen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 567—569 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. A. v. Wilpert

Über eine differentialphotometrische Bestimmung von Titan in Gegenwart von Niob berichtet R. A. Guedes de Carvalho[1]. Grundlage des Verfahrens ist die übliche Abtrennung von Titan und Niob von Eisen mit Tannin, die Messung der gelben Peroxysäuren von Titan und Niob in schwefelsaurer Lösung bei 425 mμ und die Korrektur für den Niobgehalt. Die Korrektur beruht auf der Abhängigkeit der Extinktion des Niobs von der H_2O_2-Konzentration, während die Extinktion des Titans nach Erreichen des Molverhältnisses Peroxyd : Titan = 1:1 konstant bleibt. — *Zur Durchführung der Bestimmung* werden 0,25 g des Erzes mit 40—60% Titandioxyd (0,5 g bei < 40%) mit 6 g Pyrosulfat aufgeschlossen und Titan und Niob in bekannter Weise mit Tannin gefällt. Man verascht den Niederschlag, schließt ihn wiederum mit 6 g Pyrosulfat auf, löst den Aufschluß in 25 ml konz. Schwefelsäure, überführt in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (Lösung S_A). Von dieser Lösung werden 25 ml in einen 50 ml-Meßkolben abpipettiert und nach Zugabe von 0,5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung mit der Standardlösung (0,125 g TiO_2 werden mit 6 g Pyrosulfat geschmolzen, in 25 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 250 ml verdünnt) bis zur Marke aufgefüllt (Lösung S_B). Diese Endlösung enthält bei 0,25 g Einwaage und 40 bis 60% Titandioxyd 20—30 mg TiO_2 in 100 ml. Man mißt die Extinktion der Probenlösung gegen Standardlösungen etwa gleicher Konzentration in bekannter Weise nach dem Differentialverfahren. Zur Korrektur für den Niobgehalt (>5%) nimmt man wiederum 25 ml der Lösung S_A, gibt 20 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und 2 ml konz. Schwefelsäure hinzu und füllt in einem Meßkolben mit der Lösung S_B zur Marke auf. Aus der Verschiebung der Extinktion errechnet sich der Titandioxydgehalt; unter den oben angegebenen Bedingungen beträgt die Korrektur für $\Delta E = 0{,}001$ 0,0125 mg Titandioxyd.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1124—1127 (1958). Labs. Kudi, Porto (Portugal). H. Specker

Phosphate. H. Hettler[1] gibt eine *kritische Übersicht über alle bisher beschriebenen Methoden zu papierchromatographischen Bestimmung der anorganischen Phosphorverbindungen*[2]. Nach einer einleitenden Betrachtung, in der auf einige allgemeingültige Regeln und Vorschriften der Papierchromatographie hingewiesen wird, werden die speziell für die Phosphorverbindungen entwickelten Methoden angegeben. Als Standardmethode ist die von H. Grunze und E. Thilo anzusehen, die danach angegebenen Verfahren bringen eine Reihe von Verfeinerungen. Es wird besonders auf die papierchromatographische Trennung der kondensierten Phosphate eingegangen, der bekanntlich eine Reihe von Erkenntnissen auf dem Phosphatgebiet zu verdanken ist[3], und kurz auf die Trennung der Sauerstoffsäuren und -salze des 3-, 4- und 5wertigen Phosphors, wo mittels papierchromatographischer Untersuchung der Nachweis des Phosphorigphosphats $Na_3HP_2O_6$ gelang[4].

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 389—410 (1958). Univ. Heidelberg. — [2] Diesbezügliche Literatur vgl. diese Z. **149**, 277—292 (1956). — [3] Thilo, E., und Mitarb.: Z. anorg. allg. Chem. **290**, 209, 223 (1957); Z. Naturforsch. **11** b, 266 (1956); J. R. van Wazer, u. E. Karl-Kroupa: J. Amer. chem. Soc. **78**, 1772 (1956); A. E. R. Westman, u. J. Crowther: J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 420 (1954); vgl. diese Z. **156**, 146 (1956). — [4] Remy, H., u. H. Falius: Naturwiss., **44**, 419 (1957). W. Dewald

Den Einfluß der Reagenszusammensetzung bei der colorimetrischen Bestimmung von Phosphorsäure mit Vanadomolybdatreagens untersuchte M. MATSUBARA[1]. Die zu bestimmende P_2O_5-Menge sollte 9 mg nicht übersteigen. Für geringere Mengen soll das Verhältnis Mo/P über 22 und V/P über 1,7 liegen. Die Salpetersäurekonzentration soll 0,5 n betragen. Bei Erhöhung der HNO_3-Konzentration muß der Molybdatzusatz erhöht werden. Enthält die Lösung PETERMANNS Citratreagens, so sollte bei einer Salpetersäurekonzentration von 0,5—0,7 n das Verhältnis Mo/P über 50 und V/P über 1,7 liegen.

[1] Jap. Analyst **7**, 505—509 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Superphosphate Manufacturer's Assoc. (Japan). H. ZIMMER

Zur polarographischen Bestimmung von Antimon, empfiehlt D. WEISS[1] das Verfahren von D. COCCI[2] bzw. J. DOLEŽAL und P. BERAN[3], bei dem in einem Medium von 8 n Salzsäure nach vorangegangener Reduktion mit Natriumhypophosphit polarographiert wird[4]. Kleine Mengen Kupfer stören nicht, größere Mengen werden durch Behandeln der Lösung mit Alkalisulfid entfernt. Zinn stört nicht, wenn man es in inerter Atmosphäre mit Hypophosphit in Gegenwart von $HgCl_2$ als Katalysator quantitativ zu Zinn(II) reduziert. Nach den mitgeteilten Ergebnissen der Analyse von Erzen betragen die Analysenfehler bei Gehalten unter 1% Sb —10 bis —13%, bei Gehalten von 1—10% Sb etwa ±2,5%. — *Ausführung.* Man übergießt die Einwaage (0,5—2 g, je nach Sb-Gehalt) mit 15—20 ml konz. Salpetersäure, erwärmt nach 5 min Stehen bis zur vollständigen Zersetzung, gibt nach dem Abkühlen 10 ml konz. Schwefelsäure zu und raucht bis zur Entwicklung von Schwefelsäurenebeln ab. Das Abrauchen wird nach Abspülen der Gefäßwände mit 10—15 ml Wasser wiederholt. Der sirupöse weißliche Rückstand wird mit 10 n Natronlauge bis zum bleibenden Niederschlag neutralisiert, dann fügt man 20 NaOH-Plätzchen und 20—25 ml gesätt. Na_2S-Lösung zu, kocht 3 min, verdünnt mit 70 ml Wasser und beläßt noch 15 min auf dem etwa 100° C warmen Sandbad. Dann füllt man im 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 50 ml Filtrat werden mit 10 Plätzchen NaOH und tropfenweise mit 30%igem Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung und noch mit einem Überschuß von 2 ml Perhydrol versetzt. Man läßt 10 min stehen, erhitzt bis zur Zersetzung des Perhydrols, säuert mit 15 ml konz. Salzsäure an und oxydiert etwaige H_2O_2-Reste durch tropfenweisen Zusatz von 5%iger $KMnO_4$-Lösung, deren Überschuß wiederum durch 3—5 min langes Kochen nach Zugabe von 50 ml konz. Salzsäure beseitigt wird. Man fügt noch 100 ml Salzsäure (3:2) zu, außerdem 1 Tr. gesätt. $FeCl_3$-Lösung, 10 ml 50%ige NaH_2PO_2-Lösung und erwärmt bis zur Entfärbung. [Entsteht ein grauer oder brauner Niederschlag (Arsen), so erhitzt man nach Zugabe von 0,5 ml gesätt. $HgCl_2$-Lösung als Katalysator, bis der Niederschlag beginnt sich abzusetzen.] Man füllt im 250 ml-Meßkolben mit heißer, mit Hypophosphit reduzierter Salzsäure (3:2) bis fast zur Marke auf, läßt 15—20 min stehen, kühlt, versetzt mit 5—10 ml 1%iger Gelatinelösung, ergänzt mit Salzsäure (3:2) zur Marke und läßt 1—2 Std stehen. 10 ml der klaren Lösung werden mit Stickstoff entlüftet und von 0,0—0,25 V polarographiert. Ausgewertet wird nach der Methode der Standardzusätze oder durch Vergleich mit gleichartig zusammengesetzten und behandelten Lösungen von bekanntem Sb-Gehalt. In Gegenwart eines Überschusses an Zinn reduziert man mit Hypophosphit in der Siedehitze nach Zugabe von gesätt. $HgCl_2$-Lösung. Vor dem Stehenlassen gibt man eine Messerspitze $NaHCO_3$ in den Kolben, ebenso vor dem Auffüllen zur Marke.

[1] Chem. Listy **52**, 1815—1817 (1958) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforsch. Prag (ČSR). — [2] Ann. chim. appl. **29**, 442 (1939). — [3] Chem. Listy **50**, 1757 (1956); vgl. diese Z. **157**, 129 (1957). — [4] Siehe auch D. WEISS, Chem. Listy **52**, 1814, 1817 (1958) vgl. diese Z. **168**, 374, 375 (1959). H. KURTENACKER

Trennung von Niob und Zirkonium mit seleniger Säure. Nach I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk[1] gelingt die Trennung in Gegenwart von Weinsäure, die Zirkonium in Lösung hält, während Niob quantitativ gefällt wird. — *Ausführung.* Man schließt das Gemisch der Oxyde mit 3 g Kaliumhydrogensulfat auf und löst die Schmelze in 20 ml 20%iger Weinsäurelösung unter Erwärmen. Dann gibt man 33 ml konz. Salzsäure und soviel Wasser dazu, daß nach der Zugabe von 20 ml 10%iger seleniger Säure das Volumen der Lösung 200 ml beträgt und die Lösung entsprechend 2%ig an Weinsäure ist. Man erhitzt nahezu zum Sieden, dabei fällt der weiße, flockige Niobniederschlag aus. Die Lösung stellt man 20—30 min auf ein siedendes Wasserbad, filtriert durch ein Papierfilter über etwas Filterschleim und wäscht mit 1 n Salzsäure. Man verglüht den Niederschlag, schließt wieder mit 3 g Kaliumhydrogensulfat auf und wiederholt die Fällung. Der Niederschlag enthält weniger als 0,05% Zirkonium. Die Trennung von Niob und Zirkonium gelingt noch bei einem Verhältnis von Nb_2O_5: ZrO_2 = 1:7. — Die Trennung des Tantals vom Zirkonium kann nicht auf die beschriebene Art durchgeführt werden, da größere Mengen Zirkonium das Tantal teilweise in Lösung halten. Die Trennung kann aber bei gleichzeitiger Gegenwart von Niob und Tantal erfolgen, da Tantal mit Niob mitgefällt wird. Auch hierbei beträgt der Zirkoniumgehalt im Niederschlag weniger als 0,05%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1064—1065 (1958) [Russisch]. Lomonosov-Inst. f. Chem. Technol. (UdSSR). K. Hertzog

Sulfatbestimmungen können *flammenphotometrisch* durchgeführt werden, wenn das Sulfat durch Zugabe geeigneter bekannter Bariummengen zur Probenlösung gefällt und anschließend der noch in der Lösung enthaltene Bariumgehalt bestimmt wird. Eine solche indirekte flammenphotometrische Sulfatbestimmung wird von W. M. Shaw[1] unter besonderer Berücksichtigung störender Begleiter wie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Mangan, Aluminium, Eisen und Phosphat angegeben. — *Ausführung.* Eine Probenmenge, die etwa 2 –8 mg Schwefel als Sulfat enthält, wird nach Zugabe von Salzsäure zur Trockne eingedampft und für den Fall, daß organische Bestandteile enthalten sind nach Zugabe von 5 ml 15%igem Wasserstoffperoxyd nochmals eingetrocknet. Der Rückstand wird mit 5 ml 1n Salzsäure aufgenommen, zum Sieden gebracht und mit Wasser auf ungefähr 100 ml aufgefüllt und erneut bis nahe zum Sieden gebracht. Dann wird unter Umrühren je nach Bedarf (so daß 2—8 mg überschüssiges Ba verbleiben) tropfenweise eine Standard-Bariumchloridlösung zugegeben, die so eingestellt ist, daß 1 ml dieser Lösung 1 mg Schwefel als Bariumsulfat bindet (0,0625 n). Nach Eindampfen bis auf ungefähr 60 ml wird im Filtrat der Bariumgehalt bestimmt. Unter Umständen müssen vorher Aluminium und Phosphat in Gegenwart von Eisen(III) aus einer mit Ammoniumacetat gepufferten Lösung (p_H 4) gefällt und abgetrennt werden. Mit einem Beckman DU Spektralphotometer mit Flammenzusatz und Multiplier wird die Intensität des Bariumbandenkopfes bei 515 mμ und unter Umständen der Untergrund bei 522 mμ mit einer Spaltbreite von 0,03—0,05 mm gemessen. Zur Anregung dient eine Knallgasflamme (Sauerstoffdruck 1,05 at, Wasserstoffdruck 0,14 at). Der Verf. untersucht sehr eingehend die Einflüsse der Störelemente und die Frage, in welcher Weise am zweckmäßigsten die notwendige Untergrundkorrektur vorgenommen werden muß. Die nach dieser Methode ermittelten Schwefelgehalte stimmen gut mit gravimetrisch gefundenen überein.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1682—1689 (1958). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). R. Rosendahl

Für die colorimetrische Bestimmung von Chrom oxydiert P. D. Blundy[1] in heißer saurer Lösung mit Ammoniumhexanitratocerat(IV), welches eine rasche und vollständige Oxydation zu Cr^{VI} gewährleistet, extrahiert mit Isobutylmethylketon

(Hexon) und führt dann das Chrom in den gefärbten Diphenylcarbazidkomplex über. Das Verfahren ist für Lösungen ausgearbeitet worden, die 1—100 μg Cr, ebenso viel Fe und Ni enthalten und 0,04 m an Uran und 0,005 m an Kupfer sind. Die Fehler betragen etwa $\pm$ 0,8%. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 10—90 μg Cr neutralisiert man mit Ammoniak, macht mit Schwefelsäure wieder schwach sauer und oxydiert etwa vorhandenes Eisen mit 0,02 n Ammoniumhexanitratoceratlösung. Dann gibt man 2 ml 4 n Schwefelsäure und 2 ml der Ceratlösung hinzu, verdünnt auf etwa 15 ml, stellt die Lösung 25 min in kochendes Wasser, kühlt auf $\leqq 10°$ C ab und gibt dabei 8 ml 4 n Salzsäure hinzu. Man verdünnt auf 32 ml, schüttelt 1 min mit 20 ml Hexon (siehe unten), trennt die Schichten und schüttelt die organische Phase zweimal 1 min mit je 20 ml Wasser aus. Nach dem Absitzen läßt man die wäßrigen Phasen zusammen in einen 100 ml-Meßkolben fließen, der 5 ml 4 n Schwefelsäure enthält, verdünnt auf 90 ml, gibt 2 ml einer täglich frisch zu bereitenden 1%igen Lösung von Diphenylcarbazid in Aceton hinzu, füllt zur Marke auf und mißt nach 5 min die Lichtabsorption in einer 2 cm-Zelle mit Ilford-Filter Nr. 605. Mit Lösungen bekannten Gehalts, die auch die entsprechenden Mengen an Verunreinigungen enthalten, wird eine Eichkurve aufgestellt. — Zur *Darstellung des Extraktionsmittels* schüttelt man 500 ml Isobutylmethylketon mit 500 ml 1 n Salzsäure und filtriert nach dem Absitzen die organische Schicht durch ein Whatman-Filter Nr. 1.

[1] Analyst **83**, 555—558 (1958). Chem. Engng. Div., A.E.R.E., Harwell, Berks. (England). G. Denk

Zur chromometrischen Bestimmung des sechswertigen Molybdäns mit Wolfram- und anderen Elektroden. A. I. Busev und Li Gyn[1] untersuchen die Titration von Mo^{VI} in Salz- und Schwefelsäure mit $CrCl_2$-Lösung bei Anwendung verschiedener Indicatorelektroden und zwar der üblichen und der amalgamierten Platinelektrode, der Quecksilberelektrode, der Wolfram-Stab- oder Drahtelektrode, der Graphitstabelektrode und endlich der Tantalscheibenelektrode. Als Vergleichselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode. Titriert wird nach dem Kompensationsverfahren in 10 und 30%iger Salzsäure bei 65—75° C und in Schwefelsäure. — Es ergeben sich dabei 2 Potentialsprünge, die den Übergängen $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ und $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ entsprechen. Sie stellen sich bei dem Übergang $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ nicht rasch ein, so daß man 2—3 min vor jeder Zugabe (0,1 ml) der $CrCl_2$-Lösung warten muß. Von den Einzelheiten der Titrationserfahrungen sei hervorgehoben, daß man in schwefelsaurer Lösung das Mo nach dem ersten, in salzsaurer Lösung nach dem zweiten (und ersten) Sprung titrieren kann, und daß die Wolfram- (und Graphit-) elektrode sich als die günstigsten erwiesen haben. In HCl-Lösung kann man Mo in Gegenwart von Fe^{3+} und Cu^{2+} bestimmen. Die letzten beiden Elemente selbst lassen sich nicht bestimmen. Für diese Titration werden einige Hinweise bei der Ausführung gegeben. — Zur *Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän* wird empfohlen, 1 g der feingepulverten Probe in einem Gemisch von 20 ml Salpetersäure (1 : 1) und 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu lösen, bis zur Nebelbildung einzudampfen, den Rückstand in 70—80 ml Wasser zu lösen (ohne die Kieselsäure abzufiltrieren), mit weiteren 100 ml Wasser zu verdünnen, gut durchzuschütteln und zur Marke (250 ml) aufzufüllen. Man entnimmt davon 25 ml, setzt 70 ml Salzsäure (2 : 1) hinzu, erhitzt, leitet 30 min CO_2 hindurch und titriert langsam mit 0,1 n $CrCl_2$-Lösung bei 70° C unter Verwendung einer Wolfram-Indicatorelektrode bis zum zweiten Potentialsprung. Der Verbrauch an $CrCl_2$-Lösung vom 1. bis zum 2. Sprung entspricht dem Gehalt an Mo. Nach den mitgeteilten Beleganalysen weicht der

Mittelwert von 8 Bestimmungen bei einem Gehalt von etwa 57% Mo um etwa 0,1% vom Sollwert ab (Streuungen bis zu ± 0,3%).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 519—527 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. A. v. WILPERT

Für die Analyse wäßriger Lösungen von Chloriten und Chlordioxyd, die auch andere aktive Chlorverbindungen enthalten können, schlägt Š. S. ŠČEGOL'[1] verschiedene Verfahren vor. In Lösungen von Cl_2, ClO_2 und $NaClO_2$ gibt das *amperometrische Titrationsverfahren* von J. F. HALLER und S. S. LISTEK[2] mit arseniger Säure in An- und Abwesenheit von Jodid gute Resultate. An Stelle der amperometrischen Endpunktsbestimmung kann auch die *visuelle Titration* mit Stärke als Indicator Verwendung finden. (Auch Chlorat und Chlorid können visuell nach bekannten Verfahren bestimmt werden.) Zur Schnellbestimmung von ClO_2 und $NaClO_2$ in wäßrigen Lösungen, die kein freies Chlor enthalten, wird eine *spektrophotometrische Bestimmungsmethode* ausgearbeitet. Man photometriert im Ultraviolett bei 400 mμ und bei 260 mμ. Die Extinktion bei 400 mμ entspricht genau der ClO_2-Konzentration, da $NaClO_2$ bei dieser Wellenlänge vollkommen durchlässig ist. Der ClO_2^--Gehalt ergibt sich, wenn man von dem bei 260 mμ gemessenen Extinktionswert den auf ClO_2 entfallenden Anteil abzieht, der einer entsprechend bereiteten Eichkurve entnommen wird. Eine Bestimmung dauert 2—3 min. Die Methode ist nicht so genau wie die amperometrische Titration, der Fehler beträgt etwa 3 bis 10%. — Zur Bestimmung von Chlordioxyd und Chlorit nebeneinander kann auch eine *polarographische Methode* dienen. In 0.1 m K_2SO_4-Lösung bei p_H 7 wird nur ClO_2 bestimmt. In die Polarographierzelle gibt man 0,1 m Kaliumsulfatlösung, die Phosphatpufferlösung p_H 7 enthält und leitet 15—20 min Wasserstoff oder Stickstoff hindurch. Zu dieser Lösung fügt man die Einwaage der ClO_2-Lösung in einer Ampulle, zerschlägt diese und setzt die Tropfelektrode ein. Die Zelle ist so eingerichtet, daß sich das Quecksilber im unteren Teil ansammelt, aber von der Lösung durch eine Schicht von fluorierten Kohlenwasserstoffen getrennt ist, um eine Reaktion mit dem ClO_2 zu verhindern. Die Quecksilberanode befindet sich in einem Nebengefäß, das mit der Zelle verbunden ist. Das Polarogramm wird wie üblich aufgenommen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorit polarographiert man wie oben, eine zweite Probe bringt man auf p_H 11 und führt dabei ClO_2 in ClO_2^- über, gibt Phosphatpufferlösung (750 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ im Liter) für p_H 6,0 bis 7,0 dazu und bestimmt die Summe $ClO_2 + ClO_2^-$ in einer normalen Zelle polarographisch. Die Grundlösung besteht aus 0,5 m KCl- und 0,001 m $LaCl_3$-Lösung. Die Methode ist nicht anwendbar, wenn die Lösung freies Chlor, Hypochlorit und Chlorsäure enthält. Der mittlere Fehler beträgt ± 8%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1043—1050 (1958) [Russisch]. — [2] Analyt. Chemistry **20**, 639 (1948). H. NIESWAND

Zur hydrazinometrischen Bestimmung von Bromat- und Oxalationen benutzen L. SZEKERES, L. G. MOLNÁR und M. NAGY[1] die unverändert haltbare Hydrazinsulfatmaßlösung und zur Endpunktsanzeige Jodstärke[2]. In salzsaurer Lösung setzt Bromat aus Bromid Brom frei und dieses wird mit der Maßlösung reduziert bzw. gemessen. Während der Titration wird der erblassenden Lösung 1 Tr. einer alkalischen 0,1 n Jodlösung und 1 ml Stärkelösung zugesetzt und bis zur bleibenden Bläue titriert. Zur Bestimmung von *Oxalat* wird in einem Bromierungskolben eine gemessene Menge der Bromat-Bromidmaßlösung mit Salzsäure angesäuert, nach einigen Minuten, unter Verhütung von Bromverlust, Natronlauge zugesetzt und zu dieser nun Natriumhypobromit enthaltenden Lösung die zu bestimmende Oxalsäurelösung zugegeben. Die Lösung wird mit Essigsäure versetzt, nach 30 min mit

Salzsäure angesäuert und nach weiteren 20 min das restliche Brom mit der Hydrazinsulfatmaßlösung, mit obiger Endpunktsanzeige gemessen. Die Ergebnisse sind im 0,1- und 0,01-Maß genau.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 302—303 (1958) [Ungarisch]. Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Siehe Szekeres, L., E. Sugár u. É. Pap: diese Z. **159**, 418 (1957/58); Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 264 (1957); vgl. diese Z. **162**, 205 (1958). J. Plank

Ein Verfahren zur Bestimmung von Jodat und Perjodat nebeneinander, welches auf der Reduzierbarkeit von Perjodat durch Bromwasserstoffsäure beruht, beschreiben L. Szekeres, M. Rády und E. Kardos[1]. Ein Lösungsanteil wird mit Kaliumbromid und Salzsäure versetzt, wodurch Perjodat zu Jodat reduziert, und Brom frei wird. Letzteres wird nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat mittels Wasserstoffperoxyds in der Wärme zersetzt. Das ursprüngliche und das gebildete Jodat werden in saurer Lösung nach Zugabe von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat gemessen. In einem zweiten Lösungsanteil bestimmt man Jodat jodometrisch, woraus sich als Differenz zur ersten Bestimmung die Perjodatmenge ergibt[2].

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 303—304 (1958) [Ungarisch]. Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Das Verfahren ist bereits früher beschrieben worden mit der Abweichung, daß Äthanol bzw. Harnstoff zur Zersetzung von Hypobromit verwendet worden sind [L. Szekeres, M. Rády u. E. Kardos: diese Z. **160**, 401 (1958); **162**, 430 (1958)]. J. Plank

Ein Verfahren zur photometrischen Spurenbestimmung von Mangan mit Leukomalachitgrün beschreibt S. H. Yuen[1]. Mangan(II)-ionen werden in einer Pufferlösung vom p_H-Wert 3,35 mit Kaliumperjodat zu Permanganat oxydiert, das mit Leukomalachitgrün eine blaugrüne Färbung ergibt. Das stark störende Eisen wird durch Extraktion abgetrennt. Die zulässigen Grenzkonzentrationen von 36 Fremdionen sind im Original angegeben. Oxydierend und reduzierend wirkende Ionen stören schon in geringen Mengen. — *Bestimmung des Mangans in Pflanzen.* 0,1 g des zu prüfenden Materials wird in einer kleinen Quarzschale bei 550° C verascht. Nach dem Abkühlen werden in die Schale einige Milliliter Wasser sowie 1 ml konz. Salzsäure gegeben und auf dem Sandbad zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird schwach erwärmt und zur Lösung des Eisenoxydes mit 3 ml 7 n Salzsäure versetzt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter gegeben und die Quarzschale mit 2 ml 7 n Salzsäure nachgespült. Nach Zugabe von 5 ml Diisopropyläther wird 1 min extrahiert. Die salzsaure Phase wird in die Schale zurückgegeben und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 15 ml Wasser, denen 0,5 ml 0,1 n Salzsäure zugesetzt werden, aufgenommen, erwärmt und filtriert. Das Filtrat wird auf 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil mit höchstens 1 μg Mangan wird auf 35 ml verdünnt und mit 5,0 ml Pufferlösung (50 g Na-Acetat/Hydrat werden in Wasser gelöst, mit 400 ml Eisessig versetzt und auf 1000 ml aufgefüllt) sowie 5,0 ml 0,2%iger K-Perjodatlösung versetzt. Die Lösung wird 30 min auf genau 25° C gehalten und mit 1,0 ml 0,1%iger wäßriger Leukomalachitgrünlösung versetzt. Das Volumen wird auf 50 ml ergänzt und die Lösung 1 Std bei 25° C gehalten. Dann wird die optische Dichte bei 620 mμ oder unter Verwendung des Rotfilters OR 2 gegen einen Blindansatz gemessen. Das Verfahren liefert befriedigende Ergebnisse.

[1] Analyst **83**, 350—356 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Bracknell, Berkshire (England). H. Zimmer

Eisen. *Über die mikrogravimetrische Bestimmung von Eisen* mit *Benzolphosphinigsäure* ($C_6H_7PO_2$) berichtet J. E. Banks[1]. Das Reagens gestattet die Bestimmung von Eisen(III) im Bereich unter 2 mg. Nach Untersuchungen mit der Thermowaage

kann der Niederschlag beim Trocknen im Bereich von 90—275° C mit konstanter Zusammensetzung erhalten werden. — *Ausführung.* 2 ml der zu prüfenden Lösung, mit etwa 1 mg Fe^{III}, werden in einem ausgewogenen Reagensglas im Wasserbad auf 50° C erwärmt und mit 4 n Ammoniaklösung gegen Methylorange neutralisiert. Dann wird 1 ml 2 n Schwefelsäure zugesetzt und das Volumen mit Wasser auf 4 ml ergänzt. Die Lösung wird im Wasserbad auf 95° C erwärmt und tropfenweise unter Rühren mit 1 ml einer 0,2 n wäßrigen Lösung von zuvor mit Äther gereinigter Benzolphosphinigsäure versetzt. Die Lösung wird 30 min bei 70—80° C gehalten und dann 30 min gekühlt. Der Niederschlag wird mit einem Filterstäbchen abfiltriert und mit etwa 6 mal 0,5 ml Eiswasser sulfatfrei gewaschen. Das Filterstäbchen und das Reagensglas werden bei 100—110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Faktor 0,1166). Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt 0,5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 331—333 (1958). Techn. Univ. Delft (Niederlande). H. Zimmer

Über ein photometrisches Verfahren zur Schnellbestimmung von Eisen und Aluminium in Gegenwart von Vanadium und Titan berichten H. Hashitani und K. Motojima[1]. Nach der Oxydation mit Hydrogenperoxyd bilden Vanadium und Titan keine extrahierbaren Oxinate, so daß Eisen und Aluminium als Oxinate mit Chloroform extrahiert werden können. — *Ausführung.* Etwa 70 ml der sauren Probelösung mit nicht mehr als 20 mg TiO_2, 100 μg Al_2O_3 und 150 μg Fe_2O_3 wird mit 3 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und mit Ammoniak auf p_H 1—2 gebracht. Nach dem Abkühlen werden 3 ml 1%ige Oxinlösung zugesetzt und mit Ammoniak wird ein p_H-Wert von 8,0—10,7 eingestellt. Nach der Ergänzung des Volumens auf 100 ml wird die Lösung mit 10 ml Chloroform extrahiert. Im getrockneten Chloroformauszug wird die Absorption bei 390 mμ (Al) und bei 470 mμ (Fe) gemessen[2]. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Jap. Analyst **7**, 478—483 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Ritsumeikan Univ., Kyoto und Jap. Atomic Res. Inst. Ibaragi-ken (Japan). — [2] Motojima, K.: J. chem. Soc. Japan **76**, 903 (1955). H. Zimmer

Nickel. *Mit den Diaminoglyoximkomplexen des Nickels* befaßt sich eine Untersuchung von P.-E. Wenger, D. Monnier und I. Kapétanidis[1]. In saurer Lösung liegen die drei Komplexe $[NiHR]^{2+}$, $[Ni(HR)_2]^{2+}$ und $[Ni(HR)_3]^{2+}$ ($HR = C_2H_6N_4O_2$) vor, deren Beständigkeitskonstanten zu $10^{2.69 \pm 0.21}$, $10^{4.70 \pm 0.21}$ und $10^{7.33 \pm 0.21}$ gefunden worden sind. Wird die saure Lösung langsam neutralisiert, so beginnt bei p_H 3,78 ± 0,04 die Abscheidung des Nickeldiaminoglyoxims NiR_2 ($R = C_2H_4N_4O_2$), welches in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist; lediglich in Dimethylformamid löst es sich mit gelber Farbe auf. In 2 n Natronlauge bildet sich die braungrüne, wenig beständige, wasserlösliche Verbindung NiR_3 bei einem zehnfachen Überschuß an Diaminoglyoxim eine braunrote Verbindung NiR_6, bei der 4 R abdissoziieren können. Ihre Extinktion liegt bei 366 mμ, das Beersche Gesetz gilt bis $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; eine colorimetrische Bestimmung wird durch Co gestört. — Für die *gravimetrische Bestimmung des Nickels* als NiR_2 wird folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben: Man versetzt die schwach saure Nickelsalzlösung (p_H 2,5—3) unter Rühren mit der gesättigten Reagenslösung bis sie blauviolett gefärbt ist, stellt mit Ammoniak etwa p_H 8 ein (Indicatorpapier), filtriert nach dem Absitzen des ausgefallenen Niederschlags, wäscht erst mit verdünnter Reagenslösung, dann mit Wasser, trocknet 1 Std bei 110° C und wägt. Wenn das Verhältnis $Co/Ni < 1$ ist, stört Kobalt nicht, da es lösliche Komplexe bildet. Mehr Kobalt wird durch Ammoniumoxalat, welches man zur warmen Lösung gibt, bis der rote

Niederschlag wieder völlig gelöst ist, maskiert. Nach dem Abkühlen wird das Reagens hinzugefügt und weiter verfahren wie oben. Bei Co/Ni > 10 ist die Methode nicht mehr geeignet.

[1] Helv. chim. Acta **41**, 1548—1561 (1958). Univ. Genf (Schweiz). G. DENK

Eine rasche Bestimmungsmöglichkeit für Nickel neben U, Th, Cu, Fe und Cr wird von P. D. BLUNDY und M. P. SIMPSON[1] beschrieben. Die rote Komplexverbindung des Nickels mit 4-Methylcyclohexan-1,2-diondioxim (4-Methylnioxim) wird mit Toluol extrahiert und die Farbintensität der gelben Lösung colorimetrisch gemessen. Die Farbe ist mindestens 2 Std stabil; das Beersche Gesetz gilt für 5—200 μg Ni/25 ml Toluol. Durch Thioglykolsäure und Weinsäure wird eine Störung durch die begleitenden Elemente vermieden. — *Analysenvorschrift bei Gegenwart von Th, Fe und Cr.* Man versetzt die Probelösung, die 5—100 μg Ni enthalten kann, mit so viel 20%iger Weinsäurelösung, daß Thorium nicht mehr hydrolysiert, ferner mit 1 ml 10%iger Natriumacetatlösung und stellt mit 2 n Natronlauge p_H 5—5,5 ein (p_H-Meter). Dann gibt man 1 ml einer 0,1%igen 4-Methylnioximlösung hinzu, verdünnt auf 30 ml und schüttelt 2 min mit 25 ml schwefelfreiem Toluol. Nach dem Abtrennen filtriert man die organische Schicht durch ein Whatman-Filter Nr. 1 und mißt die Extinktion in einer 2 cm-Zelle mit einer Quecksilberlampe und Hilger-Filter H 556 (365 mμ) gegen eine ebenso behandelte Blindlösung. — Sind *U, Cu, Fe und Cr* vorhanden, so versetzt man die Probelösung (5—200 μg Ni) mit 1 ml 20%iger Weinsäurelösung, 1 ml 10%iger Thioglykolsäurelösung und 1 ml 10%iger Natriumacetatlösung, stellt p_H 5—5,5 ein und verfährt weiter wie oben beschrieben.

[1] Analyst **83**, 558—561 (1958). Chem. Engng. Div., A.E.R.E., Harwell, Berks. (England). G. DENK

Perchlorsaure Auflösungen von Rhodium(III)-hydroxyd, das durch Fällung mit Natronlauge aus wäßrigen Lösungen von Dinatriumpentachlororhodiat erhalten wird, enthalten nach elektrophoretischen und austauschchromatographischen Untersuchungen (Whatman Papier Nr. 1 mit Dowex 50) von S. K. SHUKLA[1] drei verschiedene Komplexkationen. Die Hauptmenge liegt als Hexaquorhodium(III)-ion vor, daneben treten die Chloropentaquo- und Dichlorotetraquokomplexe auf, deren koordinativ gebundenes Chlor aus der Ausgangssubstanz stammt. Das Chlor läßt sich durch längeres Erhitzen der Lösungen mit Silbernitrat oder durch mehrfaches Umfällen entfernen. In diesem Falle sind erhebliche Rhodiumverluste nicht zu vermeiden. Das elektrophoretische Verhalten von Hexaquorhodium(III)-perchlorat in Perchlorsäure gleicht dem des dreiwertigen Eisens. Mit abnehmender Perchlorsäurekonzentration werden die Banden breiter.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 457—460 (1958). Inst. Radium, Paris (Frankreich). H. HARTKAMP

Über die gravimetrische Bestimmung von Palladium mit Dimethylglyoxim oder Chinaldinsäure in Gegenwart maskierender Agentien berichten P. F. LOTT, R. K. VITEK und K. L. CHENG[1]. Bei Zusatz von ÄDTA ist Dimethylglyoxim ein spezifisches Fällungsmittel für Palladium. Nur größere Wismutmengen stören, die aber durch Tartratzugabe vor dem Reagenszusatz maskiert werden können. Nach Zusatz von Nitrilotriessigsäure (NTA) fällt Chinaldinsäure selektiv Palladium. Nur Gold stört, da es reduziert und in elementarer Form gefällt wird. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung mit 15—150 mg Pd in 200 ml wird je nach der Menge der Fremdionen mit 1—10 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung (Di-Na-salz) bzw. 0,1 n NTA-Lösung (19,11 g werden in 500 ml Wasser gelöst mit Natronlauge auf p_H 6 eingestellt und auf 1 l verdünnt) versetzt. Der p_H-Wert der Lösung wird mit Natriumcarbonat oder Salzsäure auf 5,5 eingestellt und die Lösung auf 60°—70° C erwärmt. Tropfenweise bis zu einem Überschuß von etwa 20% wird das Fällungsreagens,

0,1 m Dimethylglyoximlösung in Aceton oder eine 0,065 m Chinaldinsäurelösung (11,25 g Chinaldinsäure werden in 500 ml Wasser gelöst, mit Natronlauge auf p_H 6 eingestellt und auf 1000 ml aufgefüllt) zugesetzt. Die Lösung wird 30—45 min bei 60°—70° C gehalten und warm durch einen Glasfrittentiegel filtriert. 3- bis 5mal wird der Niederschlag mit 10 ml 0,1 n Salzsäure und anschließend mit Wasser säurefrei gewaschen. Der Niederschlag wird bei 125° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zahlreiche Beleganalysen in Gegenwart von Fremdionen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 323—327 (1958). Univ. Missouri, School Mines Metallurgy Rolla, Mo. (USA). H. Zimmer

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur polarographischen Bestimmung von Zinn neben Blei in Erzen empfiehlt D. Weiss[1] den Aufschluß der Probe mit Alkalicarbonat und Schwefel und die Polarographie im Filtrat nach Oxydation des Schwefels mit Wasserstoffperoxyd, Ansäuern und Reduktion des Zinns mit Eisen und Hypophosphit[2,3]. Unter diesen Bedingungen stören nur As, W, Ge und V die Sn-Bestimmung. Ge und V können wegen ihrer sehr geringen Gehalte in Erzen fast immer außer acht gelassen werden. Wolfram wird mit Eisen und Hypophosphit zu Wolfram(III) reduziert, das selbst dann nicht stört, wenn es in 10fachem Überschuß gegenüber Zinn zugegen ist. As wird bei der Reduktion elementar gefällt, womit auch sein störender Einfluß beseitigt ist. Das Verfahren gestattet, Zinngehalte von 0,01 bis 10% in Erzen mit ausreichender Genauigkeit festzustellen. — *Ausführung.* Man mischt 0,5—2,5 g Probe (je nach Sn-Gehalt) mit der siebenfachen Menge eines 2 : 1-Gemisches von $KNaCO_3$ und Schwefel und erhitzt in bekannter Art im bedeckten Porzellantiegel über kleiner Flamme. Die Schmelze wird durch längeres Behandeln mit 100—150 ml heißem Wasser auf dem Sandbad zerlegt. Man gibt dann 30 NaOH-Plätzchen zu, beläßt noch 15 min auf dem 80° C warmen Sandbad, füllt im 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und filtriert durch ein Blaubandfilter. 50 ml des Filtrates werden im 250 ml-Meßkolben mit weiteren 30 NaOH-Plätzchen versetzt. Unter Kühlung läßt man 30%ige H_2O_2-Lösung bis zur Entfärbung zutropfen, gibt noch 5 ml Perhydrol im Überschuß zu, läßt 15 min stehen, zerstört dann den H_2O_2-Überschuß durch Kochen und gibt 30 ml konz. Salzsäure und 5%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur Rotfärbung zu. Man fügt weitere 20 ml konz. Salzsäure, außerdem 0,5 g Ferrum reductum zu, läßt 15 min reagieren und gießt dann 100 ml heiße, mit Hypophosphit reduzierte 6 n Salzsäure zu. Nach vollständiger Auflösung des Eisens folgt der Zusatz von 0,5 ml gesätt. $HgCl_2$-Lösung und 15 ml 50%iger NaH_2PO_2-Lösung. Man kocht bis zum Absetzen des braunschwarzen Niederschlages, gibt eine Messerspitze $NaHCO_3$ in den Kolben, verdünnt noch heiß mit 6 n Salzsäure, läßt 15 min verschlossen stehen, kühlt, gibt wieder $NaHCO_3$ zu, versetzt mit 3 ml 5%iger Gelatinelösung, füllt mit 6 n Salzsäure zur Marke auf und läßt 12 Std stehen. Danach entlüftet man 10 ml der Lösung mit Stickstoff, polarographiert von 0,2 bis 0,6 V und wertet nach der Methode der Standardzusätze aus. Wenn die Probe viel Kieselsäure enthält, verwendet man an Stelle von Gelatine 5 ml 1%ige Fuchsinlösung als Maximumunterdrücker, da bei Gelatinezusatz Kieselsäure koagulieren und damit stören könnte.

[1] Chem. Listy **52**, 1817—1819 (1958) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforsch. Prag (ČSR). — [2] Cozzi, D.: Ann. chim. appl. **29**, 442 (1939). — [3] Siehe auch Weiss, D.: Chem. Listy **52**, 1814, 1815 (1958); vgl. diese Z. **168**, 367, 375 (1959). A. Kurtenacker

Die polarographische Bestimmung von Blei in Erzen kann nach D. Weiss[1] ebenso wie die von Zinn und Antimon in einem Milieu von 8 n Salzsäure in Gegenwart von Natriumhypophosphit[2] erfolgen. Die Antimonstufe liegt bei 0,2 V, Zinn und Blei geben eine gemeinsame Stufe bei 0,4 V. Etwa anwesendes Zinn bleibt beim Lösen des Erzes meist als Kassiterit im Rückstand. Sollte Zinn in Lösung sein, so wird es als Chlorid verflüchtigt. Ist Cu oder Sb neben wenig Pb zugegen, so zementiert man zunächst mit Eisenpulver. Das polarographische Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Bleis bis zu der verhältnismäßig hohen Konzentration von 20% Pb. Die Stufen sind scharf und genau auszumessen. Serienanalysen lassen sich einfach und schnell durchführen. Die Analysenergebnisse sind um 0,02—0,05% abs. niedriger als die gravimetrisch festgestellten Bleiwerte. — *Ausführung.* Je nach Bleigehalt kocht man 0,5—1 g Probe mit 30 ml konz. Salzsäure, bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, gibt nach dem Auskühlen etwa 0,5 g $KClO_3$ zu und kocht noch 3 min. (In Anwesenheit von Zinn sind neue Zusätze von Salzsäure und $KClO_3$ und Eindampfen zur Trockne notwendig.) Man versetzt dann mit 10 ml konz. Salzsäure, engt wenn erforderlich bei 80° C auf 10 ml Gesamtvolumen ein und gibt 40—50 ml 3 : 2 verdünnte Salzsäure zu. Dann digeriert man 15 min bei 90° C, überführt in 100 bis 500 ml- Meßkolben (je nach Pb-Gehalt), ergänzt mit Salzsäure (3 : 2) auf etwa $^3/_4$ des Kolbenvolumens und gibt (je nach der Größe des Meßkolbens) 0,5—1 ml gesätt. $HgCl_2$-Lösung und 5—10 ml 50%ige NaH_2PO_2-Lösung zu. Auf dem kochenden Wasserbad wird erhitzt, bis die Flüssigkeit klar zu werden beginnt. Beim Herunternehmen vom Wasserbad gibt man eine Messerspitze $NaHCO_3$ in die Lösung, verschließt den Kolben sofort, läßt 15 min stehen und kühlt dann im fließenden Wasser. Zur abgekühlten Lösung kommt noch etwas $NaHCO_3$, außerdem fügt man 5—10 ml 1%ige Gelatinelösung zu, füllt mit ausgekochtem Wasser zur Marke auf und läßt 1—2 Std ruhig stehen. 5—10 ml der klaren, über dem Rückstand befindlichen Lösung werden mit Stickstoff entlüftet; polarographiert wird von 0,3—0,7 V. Die Eichkurve wird mit $Pb(NO_3)_2$-Lösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

[1] Chem. Listy **52**, 1814—1815 (1958) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforsch., Prag (ČSR). — [2] Weiss, D.: Chem. Listy **52**, 1815, 1817 (1958); vgl. diese Z. **168**, 367, 374 (1959). A. Kurtenacker

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Rückständen, Bleicherden und festen Brennstoffen haben H. Piffko und H. Heerwig[1] in Anlehnung an die Arbeiten von G. N. Podbel'skij und O. V. Budrina[2] entwickelt. Die Methode beruht auf der Trocknung der Proben mit Infrarotstrahlen. — *Ausführung.* 50 g der zu untersuchenden Probe (bei Kohlen und BKTT-Weichkoks genügen 25 g) werden nach entsprechender Vorbereitung (für die Zerkleinerung der Proben hat sich die Pirouette[3] gut bewährt) auf einer Waage von 1 kg Tragfähigkeit und 0,1 g Empfindlichkeit (Al-Waagschale, ~ 150 cm², 10 mm Rand) gewogen und durch Bestrahlung mit 500 W-Infrarothellstrahler aus etwa 10—15 cm Entfernung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die notwendige Trockendauer hängt wesentlich vom Wassergehalt und der Struktur des Materials ab. Die Genauigkeit des Verfahrens liegt in den nach DIN 51718 zulässigen Grenzen.

[1] Chem. Techn. **10**, 663 (1958). VEB Teerverarbeitungswerk Rositz. — [2] Zavodskaja Laborat. **22**, 70 (1956). — [3] Hersteller: VEB Galvanotechnik Leipzig.
K. Machner

Zur röntgenographischen Bestimmung der Aromatgrößenverteilung in einem Vitrit und seinen Extraktionsprodukten haben W. Ruland und H. Tschamler[1] die kürzlich von R. Diamond[2] zur Auswertung der Röntgenstreuung von *Kohlen*

und *Koksen* angegebene Methode angewandt. Der Vitrit wurde zuerst mit Pyridin, der lösliche Anteil mit 1,2,4-Trichlorbenzol, dessen lösliche Fraktion mit Benzol und das Benzollösliche mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die Extraktionsbedingungen sind: 24 Std unter Stickstoffatmosphäre im siedenden Lösungsmittel; eingesetzte Menge 10 g/l. Verff. haben zur Messung der Streuintensität ein Zählrohrgoniometer (Norelco-Philips) unter Benutzung von Kupferstrahlung verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethodik und ihrer Genauigkeit wird an anderer Stelle veröffentlicht[3]. Für den Vitrit und seine Extraktionsprodukte konnten 17 ± 2 Atome je Aromatebene errechnet werden, was unter Berücksichtigung von Substitutionen einer mittleren Ringzahl von 3—4 entspricht.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 363—365 (1958). European Res. Assoc. S.A., Brüssel (Belgien). — [2] Acta Crystallograph. (Kopenhagen) **11**, 129 (1958). — [3] Ruland, W.: Acta Crystallograph. (Kopenhagen) (im Druck). K. Machner

Erdöl. *Zur Untersuchung von kleinen Erdölproben* haben A. R. Javes und C. Liddell[1] die üblichen Makroanalysen und -bestimmungen, welche insgesamt etwa 5 l Probenmaterial erfordern, in den Mikromaßstab übertragen und können dadurch dieselben Daten mit nur 5 ml Erdöl ermitteln. Der Arbeitsgang umfaßt die *fraktionierte Destillation* des Rohöls, die Bestimmung des *Anilin-*, des *Tropf-* und des *Stockpunktes*, des *Gehaltes an Aromaten*, *Wachs* und *Asphalt*, der *Bromzahl*, des *spezifischen Gewichtes*, der *Viscosität* und des *Schwefelgehaltes*. Die den geringen Substanzmengen angepaßten Geräte und Apparate sind im Original beschrieben und abgebildet. In der Genauigkeit stehen die Mikroverfahren den Makromethoden kaum nach.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1570—1575 (1958). British Petroleum Co., Ltd., Sunbury-on-Thames, Middlesex (England). F. Neumann

E. Terres, K. Esser und C. Schott[1] geben eine ausführliche Darstellung der Arbeitsmethodik zur *Zerlegung der Fraktionen eines deutschen Erdöls und Identifizierung ihrer Bestandteile*. Im Prinzip wird zur Zerlegung der Benzin-, Kerosen- und Gasölschnitte folgendermaßen verfahren: Aus jedem Ausgangsdestillat wird vor Beginn ihrer Aufteilung durch sorgfältige Destillation ein Redestillat hergestellt, das dann durch selektive Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxyd in eine vorzugsweise aus paraffinischen und gegebenenfalls cycloparaffinischen Kohlenwasserstoffen bestehende Raffinatphase und in eine vorzugsweise aus aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende Extraktphase zerlegt wird. Die letzte wird durch Nachextraktion der SO_2-Extraktlösung in Gegenwart eines leichtsiedenden paraffinischen Hilfslösungsmittels wie Propan (bei Benzinen), Hexan oder eines rein paraffinischen Benzinraffinats bei den Kerosen- und Gasölschnitten auf eine höchstmögliche Konzentration an Extraktkohlenwasserstoffen gebracht. Beide Phasen der selektiven Extraktion werden dann destillativ zuerst in größere Schnitte zerlegt, die anschließend wiederholt feinfraktioniert werden. Diese Feinfraktionen werden entsprechend ihren physikalischen Daten vereinigt und chromatographisch aufgearbeitet, gegebenenfalls nach vorangegangener Dehydrierung der Hydroaromaten der Extraktphase und andersartiger Abtrennung (Bildung von Harnstoff- und Pikrinsäureaddukten). Die Identifizierung der einzelnen Komponenten gelingt dann mit Hilfe des bereits veröffentlichten graphischen Identifizierungsschemas[2]. Zur Ergänzung und Bestätigung der so erhaltenen Ergebnisse leisten die von E. van Nes und H. A. van Westen[3] entwickelte Strukturgruppenanalyse und der von S. S. Kurz und A. C. Ward[4] eingeführte „refractivity intercept", der eine Aussage über die vorliegenden Kohlenwasserstoffklassen

gestattet, gute Dienste. Schließlich wird die IR-Spektrographie zur Identifizierung herangezogen.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 289—299 (1958). Techn. Hochschule Karlsruhe. — [2] Terres, E.: Brennstoff-Chem. **39**, 97 (1958); vgl. diese Z. **165**, 386 (1959). — [3] Aspects of the Constitution of Mineral Oils. S. 212, Elsevier Publ. Comp. Inc. 1951. — [4] J. Franklin Inst. **222**, 563 (1936); **224**, 583, 697 (1937). R. Fresenius

H. J. Coleman, C. J. Thompson, C. C. Ward und H. T. Rall[1] konnten durch *gaschromatographische Trennung und anschließende massenspektrometrische Untersuchung* der Fraktionen in *Agha-Jari-Rohöl* (Iran) folgende Verbindungen nachweisen: *2-Propanthiol, 2-Methyl-2-propanthiol, 2-Thiabutan, 2-Butanthiol, 3-Methyl-2-thiabutan, 3-Thiapentan, 2-Thiapentan* und *2-Methyl-3-thiapentan*. Mit nicht voller Sicherheit wurden zusätzlich *1-Propanthiol, 2-Methyl-1-propanthiol* und *2,2-Dimethyl-1-propanthiol* identifiziert; diese Substanzen sollen jedoch nur in geringer Menge im untersuchten Rohöl enthalten sein. — Der gaschromatographischen Trennung ging eine 5stufige Anreicherung durch Destillation und Fraktionierung voraus. Zur Trennung selbst diente ein 1,80 m langes Kupferrohr (⌀ 0,6 cm), das mit säuregewaschenem Firebrick (40—50 mesh), imprägniert mit 17 Gew.-% Dow Corning 550 Siliconöl, gefüllt war. Die Arbeitstemperatur betrug 38° C, die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums 100 ml/min. Der Empfänger war ein Thermistor in der üblichen Brückenschaltung mit einer Empfindlichkeit von etwa 1500 ml × mv/mg n-Butan. — Während der Anreicherung wurde die Temperatur immer unter 100° C gehalten. Zur Kontrolle der Identifizierung wurden entsprechende reine Komponenten zugesetzt, wobei in den Chromatogrammen keine neuen Banden auftraten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1592—1594 (1958). Petroleum Exp. Stat., Bartlesville, Okla. (USA). D. Jentzsch

Über die Bestimmung von Phosphor in Gasolin berichten E. R. Fett und G. Matsuyama[1]. Zunächst wird die organische Substanz der Gasolinprobe in Anwesenheit von Zinkoxyd verbrannt. Das hierbei entstandene Phosphat wird sodann in Molybdänphosphorsäure übergeführt, mit Isobutanol ausgeschüttelt und mit Zinn(II)-chlorid zu Molybdänblau reduziert. Die Extinktion der Molybdänblaulösung ist bei 725 mμ proportional der Phosphorkonzentration. Es können 5—50 mg Phosphor/l Gasolin bestimmt werden. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 45 min. — *Arbeitsweise.* In einem Porzellantiegel werden zu 1,00 ml Gasolinprobe 1,5 g Zinkoxyd gegeben. Die Probe wird mit kleiner Flamme abgeraucht und zum Schluß stark erhitzt, um den Kohlenstoff quantitativ zu verbrennen. Der Glührückstand wird weitgehend in einen 50 ml-Becher gebracht. Hierauf gibt man in den Tiegel 2 ml und in den Becher 20 ml Wasser. Dann mißt man in einem Meßzylinder 8 ml 70%ige Perchlorsäure ab, gibt 2 ml davon in den Tiegel, den Rest in den Becher und erwärmt beide. Sobald das ZnO im Tiegel gelöst ist, führt man die Lösung quantitativ in den Becher über und digeriert solange, bis auch dort alles ZnO gelöst ist. Die Lösung wird quantitativ in einen 125 ml-Scheidetrichter übergeführt, mit Wasser auf etwa 45 ml verdünnt und mit 5 ml Molybdatlösung (25 g Natriummolybdatdihydrat in 250 ml Wasser) versetzt. Man mischt durch, läßt 1 min stehen und fügt 40 ml Isobutanol zu. Nach 30 sec Schütteln und Trennung der Phasen entfernt man die wäßrige Phase, schüttelt den alkoholischen Extrakt zweimal mit je 25 ml Wasser durch und entfernt die wäßrigen Phasen. Hierauf gibt man in den Scheidetrichter 25 ml Zinn(II)-chloridlösung (2,38 g Zinn(II)-chloriddihydrat in 170 ml konz. Salzsäure werden mit Wasser auf 1000 m

aufgefüllt) und schüttelt 15 sec. Die wäßrige Schicht wird verworfen, die alkoholische Schicht wird in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Man füllt mit Isobutanol auf 50,0 ml auf und bestimmt die Extinktion der Lösung innerhalb von 30 min in einer 10 mm-Küvette bei 725 mμ gegen Wasser als Leerwert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die mit Lösungen von Kaliumdihydrogenphosphat hergestellt wird.

[1] Chemist-Analyst **47**, 32—34 (1958). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA).
G. Kainz

Zur polarographischen Benzolbestimmung in technischen Benzinen kann nach V. Šedivec[1] ein Verfahren dienen, das auf der Nitrierung aller anwesender aromatischer KW-Stoffe in Eisessigmedium, auf der selektiven Oxydation der Toluol- und Xylolnitrierungsprodukte zu den entsprechenden Säuren mit CrO_3, auf der folgenden durch Pyridinextraktion ausgeführten Isolierung des unveränderten Dinitrobenzols und schließlich auf dessen polarographischer Ermittlung beruht. Die optimalen Bedingungen für alle erwähnten Teiloperationen sind bereits früher eingehend untersucht und festgelegt worden[2]. — *Ausführung.* Man pipettiert 1 ml (etwa 0,8 g) von dem zu untersuchenden Benzin in etwa 5 ml Eisessig und füllt im 10 ml-Maßkolben mit Eisessig zur Marke auf. *Zur Benzolbestimmung* behandelt man 0,5 ml dieser Lösung genau wie früher[2] beschrieben. Auch die *Bestimmung der Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe* erfolgt nach den früheren Angaben[2]. — Die Methoden, die etwa 1,5—2 Std dauern, werden an künstlich hergestellten Gemischen überprüft und ihre Genauigkeit wird an einigen technischen Benzinen mit den Ergebnissen der Spektralanalyse im UV-Bereich verglichen; die beobachteten Fehler für die Benzolbestimmung nach der ersten Arbeitsweise liegen im Genauigkeitsbereich der üblichen polarographischen Methoden. Die zweite Bestimmungsweise liefert dagegen genaue Benzolwerte nur dann, wenn die Probe keine höheren Homologen enthält. Andernfalls kann dieses Verfahren nur zu orientierenden Bestimmungen herangezogen werden.

[1] Chem. Průmysl **8**, 180—183 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Prag (ČSR). — [2] Šedivec, V.: Chem. Listy **51**, 249 (1957); vgl. diese Z. **158**, 236 (1957). M. Hřivnáč

Eine direkte flammenphotometrische Methode zur Bestimmung von Bor in Schmierölen hat B. E. Buell[1] ausgearbeitet, um Extraktionen und Destillationen umgehen zu können. Eine Ölmenge, die ungefähr 10 mg Bor enthält, wird abgewogen und so weit in einem Lösungsmittel „A" (Gemisch von 2-Propanol und „cleaners' naphtha" [1 : 1]) verdünnt, daß sich ein Verhältnis von 1 g Öl/10 ml Lösung einstellt. Diese Lösung wird mit einer Lösung „B" (50 g „300 neutral oil"/500 ml Lösungsmittel „A") auf 25 ml aufgefüllt und gründlich geschüttelt. Aus dieser Lösung wird der Borgehalt flammenphotometrisch mit einem Beckman-DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz 9200, Multiplier 4300 und einem 4020 Knallgasbrenner bestimmt. Der Verf. arbeitet mit einem Sauerstoffdruck von etwa 1,12 at und einem Wasserstoffdruck von etwa 0,28 at und weist darauf hin, daß die Drucke in engem Bereich auf die optimale Boremission justiert werden. Die Intensität der Borlinie bei 519,5 mμ wird bei einer Spaltbreite von 0,02 mm gemessen. Wenn Natrium in der Probe enthalten ist, wird die Bestimmung gestört, da Natrium an der Stelle der Borlinie eine merkliche Untergrundstrahlung liefert. Da andererseits auch Bor an der Stelle der Natriumlinie zur Untergrundstrahlung beiträgt, schlägt der Verf. vor, neben der Intensität der Borlinie auch die Intensität bei 600 mμ, neben der Na-Linie zu messen und gibt für den Fall, daß die Untergrund-

intensitäten bei 519,5 und 600 mμ proportional den Bor- bzw. Natriumkonzentrationen sind, ein Gleichungssystem zur Errechnung der Borkonzentration an. Nach dieser Methode können Borgehalte bis herunter zu 0,1% bestimmt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1514—1517 (1958). Union Oil Co. of Calif. Brea, Calif. (USA). F. ROSENDAHL

Zur Bestimmung der monomeren Zucker in Hydrolysaten von gebleichter und ungebleichter Holzcellulose unterwerfen D. F. DURSO und J. C. PAULSON[1] die nach der Hydrolyse der Masse mit 72%iger Schwefelsäure, Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat und Abtrennung des auskristallisierten Natriumsulfats resultierende Flüssigkeit der papierchromatographischen Trennung und besprühen das getrocknete Chromatogramm mit einer wäßrig-acetonischen Silbernitratlösung. In ammoniakalischer Atmosphäre werden die Silberionen von den im Chromatogramm enthaltenen Zuckern reduziert. Die Schwärzungen der so entstehenden Silberflecken werden mit einem Densitometer gemessen. Sie ergeben über entsprechende, durch parallel laufende Standards zu kontrollierende Eichgeraden die prozentualen Gehalte der eingesetzten Probe an den zu bestimmenden Monosacchariden Glucose, Mannose und Xylose. — *Arbeitsvorschrift.* Eine 2 g-Probe der zu untersuchenden Zellstoffmasse wird mit 50 ml 72%iger Schwefelsäure bei 0° C (Glykolbad) über Nacht hydrolysiert, nach Zusatz von 40 ml Wasser 3—4 Std bei Raumtemperatur stehen gelassen, nach abermaliger Verdünnung mit 40 ml Wasser nochmals bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen, dann auf 200 ml verdünnt und nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur genau 8 Std lang auf 75° C erwärmt. Vom Hydrolysat werden 50 ml durch Zusatz einer äquivalenten Menge von festem Natriumhydrogencarbonat bis zu p_H 5,5 neutralisiert (genaue p_H-Einstellung mit Schwefelsäure oder $NaHCO_3$), danach abgekühlt und vom auskristallisierten Natriumsulfat dekantiert. Man engt die Flüssigkeit (~ 30 ml) bei 40—45° C auf 5—15 ml ein, trennt nochmals vom ausgeschiedenen Natriumsulfat ab und trägt abgemessene Volumina des Konzentrates und davon hergestellter wäßriger Verdünnungen auf die Startlinie des Chromatogramms (Whatman Nr. 1, 30 × 56 cm) in Abständen von etwa 5 cm auf. Dazwischen bringt man Standardlösungen mit genau bekannten, abgestuften Gehalten an Glucose (2,5, 5, 10 und 20 μg), Mannose und Xylose (je 1,25, 2,5, 5 und 10 μg) auf. Diesen Gehalten sollen die in den benachbarten Probenflecken enthaltenen Zuckermengen entsprechen. Das Chromatogramm wird absteigend als Durchlaufchromatogramm mit einem Laufmittel aus Essigsäureäthylester-Essigsäure-Wasser (44 : 20 : 10) entwickelt. Nach dem Trocknen an der Luft besprüht man es gleichmäßig von beiden Seiten mit einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 50 ml Wasser und 400 ml Aceton, läßt es zwei Stunden lang in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre hängen, anschließend 15 min lang in einer mit gasförmigem Ammoniak gesätt. Atmosphäre. Das gut belüftete Chromatogramm wird anschließend über Nacht in einem lichtdichten Behälter aufgehoben. Die optimalen Schwärzungen sind nach 15—20 Std erreicht. Sie werden unter Berücksichtigung des Untergrundes an zuckerfreien Stellen mit einem Densitometer (Photovolt, Modell 501 A) gemessen. Aus den über mehrere Chromatogramme gemittelten Schwärzungen der Standardflecken erhält man die Eichgeraden; in der Regel gilt für Xylose und Mannose eine gemeinsame Gerade. Die Zuckergehalte der unbekannten Proben ermittelt man an Hand dieser Eichkurven unter Berücksichtigung der Einwaage und der Verdünnung. — Die Bestimmung wird durch den Hydrolysen- und Neutralisationsprozeß nicht beeinträchtigt. Die resultierenden Werte stimmen mit denjenigen von Standardverfahren gut überein.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 919—922 (1958). Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn. (USA). H. HARTKAMP

Die Konzentration von hochpolymeren Verbindungen in stark verdünnter Lösung ermitteln J. Gaynor und S. M. Skinner[1] durch Titration mit einem Nichtlösungsmittel bis zur beginnenden Trübung. Auf diese Weise lassen sich noch Mengen bis unter 1 ppm mit einem Fehler von 1—2% bestimmen. In sehr verdünnten Lösungen ist zwar der Endpunkt schwieriger zu erkennen; dieser Nachteil wird aber dadurch ausgeglichen, daß die Eichkurven nach der Konzentration Null hin steil ansteigen. Bei Polymethylmethacrylat in Benzol verdünnt man 10 ml Polymerenlösung mit 25 ml Methanol und titriert mit Wasser. Benzollösungen von Polystyrol verdünnt man mit Aceton und titriert mit Methanol. Da die Löslichkeit sich stark mit der Temperatur ändert, sind alle Flüssigkeiten in einem temperaturkonstanten Raum aufzubewahren und alle Titrationen in demselben Raume durchzuführen. Apparative Hilfsmittel zur Erkennung des Trübungspunktes bieten gegenüber der unmittelbaren Betrachtung mit dem Auge keinen Vorteil; es besteht im Gegenteil die Gefahr, daß sie mit ihren Lichtquellen die Lösungen erwärmen und dadurch die Ergebnisse verfälschen.

[1] Talanta (London) **1**, 105—109 (1958). Case Inst. Technol., Cleveland, Ohio (USA). F. Neumann

Freier Formaldehyd in Thioharnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten wird nach K. Dušek[1] zweckmäßig in saurem Medium nach der Oximmethode bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Titration der mit Hydroxylaminhydrochlorid freigesetzten Salzsäure und der differentialphotometrischen Anzeige des Äquivalenzpunktes; es besitzt den Vorzug der Umsetzung des Aldehyds zum Oxim bei einem dem Äquivalenzpunkt nahegelegenen p_H-Wert, so daß einerseits die Reaktion mit Hydroxylaminhydrochlorid praktisch quantitativ verläuft, andererseits die Gefahr einer Hydrolyse von Methylolderivaten des Thioharnstoffs während der Bestimmung vermieden wird. Die Genauigkeit des neuen Verfahrens, das sich zur Untersuchung der Thioharnstoff-Formaldehydreaktion eignet, wird zu $\pm 0{,}25\%$ gefunden. Unter gleichen Bedingungen versagt die polarographische Methode. — *Arbeitsvorschrift.* In eine 100 ml-Küvette pipettiert man 5 ml einer 10%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung und 2 ml der Probelösung, die 0,2 bis 1,0 m an Formaldehyd sein soll. Aus einer Bürette fügt man Meßflüssigkeit (Lösung von 8 g NaOH in Wasser + 304 ml 0,01%iger Methylorangelösung, auf 2 l mit Wasser ergänzt) bis zum deutlichen Farbumschlag des Indicators zu. Das Reaktionsgemisch überläßt man bei Raumtemperatur 8 min sich selbst. Hierauf fügt man 5 ml Wasser und 50 ml Indicatorlösung (942 ml 0,01%ige wäßrige Lösung von Methylorange als Na-Salz + 33,5 g Natriumchlorid, auf 5 l mit Wasser ergänzt) zu, setzt die Küvette in das Colorimeter (z. B. das Lange-Colorimeter mit monochromatischem Filter für 560 mμ) ein und titriert gegen die Vergleichslösung (siehe unten), bis der Galvanometerausschlag etwa 0,1 ml Meßflüssigkeit entspricht. Man verdünnt dann auf 85 ml und titriert zu Ende, d. h. bis der Galvanometerausschlag auf Null zurückgeht (Verbrauch 1 ml Maßlösung). Während der Titration leitet man zum Vermischen der Lösung Stickstoff durch. Zur Berechnung sind Titrationen von Standard- und Blindlösungen erforderlich. Zu den ersteren ermittelt man den Verbrauch (B_0 ml) an Meßflüssigkeit bei einer Lösung von bekanntem Formaldehydgehalt (a) und der Salzkonzentration, die die Probelösungen aufweisen. Im Blindversuch bestimmt man den Verbrauch (C) an Titrationsmeßflüssigkeit einer Lösung, die nur Hydroxylaminhydrochlorid und Pufferlösung enthält. Die Formaldehydkonzentration x errechnet man aus $x = a\,(A - C_0)/(B_0 - C_0)$. C_0 kann sowohl negative als auch positive Werte annehmen (im ersteren Falle titriert man mit 0,1 n Salzsäure und Indicator), je nach Art und Konzentration der in der Probe enthaltenen Salze. — *Vergleichslösung.* Man versetzt

5 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung mit 7 ml Wasser und 50 ml Indicatorlösung, setzt Ergänzungslösung (304 ml 0,01%ige wäßrige Methylorangelösung + 11,69 g NaCl in 2 l) zu, titriert mit der Meßlösung zur Extinktion 0,43, bringt mit der Ergänzungslösung auf 85 ml und titriert zu Ende. Die Lösung ist verschlossen mehrere Wochen haltbar.

[1] Chem. Průmysl 8, 489—493 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. synth. Harze u. Lacke, Pardubice (ČSR). H. Freytag

Über die Anwendung der Gaschromatographie zur qualitativen Untersuchung von Lösungsmitteln für Kunststoffklebstoffe und Lacke berichten J. Haslam und A. R. Jeffs[1]. Es wird eine Vorrichtung zur Abtrennung der Lösungsmittel von dem Kunststoff angegeben, mit der die Lösungsmittel im abgeschlossenen System im Vakuum in eine mit Trockeneis/Methanol gekühlte Ausfriertasche übergeführt werden. Versuche mit direkter Einführung der Gemische ohne vorherige Abtrennung hatten keinen Erfolg. — Mittels eines üblichen Gaschromatographen werden die Lösungsmittel an 1,5—3 m langen Säulen mit 33% Paraffinwachs bzw. Tritolylphosphat als stationären Flüssigkeiten auf Kieselgur (Celite 545) bzw. Schamottemehl (Silocel-C_{22}-fire-brick) als Trägersubstanz bei 100° C vorgetestet. Nach den erhaltenen Chromatogrammen werden die eigentlichen Trenntemperaturen festgelegt (50, 100 bzw. 130° C). An Hand der für diese Säulen angegebenen, relativen Retentionsvolumina werden die Substanzen identifiziert. Eine Vorrichtung zum Auffangen der getrennten Substanzen ist beschrieben. Mit den aufgefangenen Substanzen können dann zur weiteren Identifizierung Infrarotspektren gemessen werden oder funktionelle Gruppen durch chemische Reaktionen nachgewiesen werden.

[1] Analyst 83, 455—462 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England). E. Bayer

Spuren von monomerem Acrylnitril in Industriewaren, Nahrungsmitteln, Luft und biologischem Material weisen J. M. Štěpánek und V. M. Černá[1] dadurch nach, daß sie es mit Thioharnstoff in salzsaurer Lösung zum 2-(2-Cyanoäthyl)-isothiuroniumchlorid umsetzen, dieses papierchromatographisch abtrennen und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung sichtbar machen. Auf dem Chromatogramm lassen sich noch Mengen bis zu 1 μg herab nachweisen und halbquantitativ abschätzen. — *Arbeitsweise.* Aus dem Untersuchungsmaterial bereitet man durch Absorption, Destillation oder Extraktion eine Lösung von 5—10 mg Acrylnitril in 10 ml Äthanol oder Isopropanol, fügt 0,5 g Thioharnstoff und 0,75 ml konz. Salzsäure hinzu und kocht 30 min unter Rückfluß. Wäßrige Acrylnitrillösungen braucht man nicht in alkoholische überzuführen. Liegen weniger als 5 mg Acrylnitril in 10 ml vor, so vermindert man die Reagensmengen entsprechend und dampft nach der Umsetzung auf ein kleineres Volumen (aber nicht unter 2 ml) ein. Hiervon läßt man 0,001—0,01 ml auf der Startlinie von Whatman-Papier Nr. 4 eintrocknen und trennt nach 2stündigem Hängen in n-Butanol-Wasser-Atmosphäre absteigend während 4 Std mit wassergesättigtem n-Butanol, wobei die Lösungsmittelfront 25—28 cm wandert. Nach 12 bis 24stündigem Trocknen an der Luft besprüht man mit frisch bereiteter ammoniakalischer Silbernitratlösung (0,1 n $AgNO_3$-Lösung mit der berechneten Menge 5%iger Natronlauge versetzen und den Silberoxydniederschlag mit 5 n Ammoniak lösen). Der Acrylnitril anzeigende Fleck (R_f 0,25) ist zuerst gelb und wird dunkelgrau. Man kann die Entwicklung durch Erhitzen auf 100° C (5 min) beschleunigen, muß aber danach sofort mit 10%igem Ammoniak und Wasser waschen. Zur Fixierung wäscht man das Chromatogramm mit Wasser, trocknet bei Raumtemperatur, wäscht mit 2%iger

Natriumthiosulfatlösung und Wasser. Um die anwesende Acrylnitrilmenge abzuschätzen, läßt man auf demselben Papier reines Thiuroniumsalz mitlaufen. (Darstellung durch 30 min langes Rückflußkochen von 25 g Acrylnitril in 200 ml Isopropanol, 40 g Thioharnstoff und 65 ml konz. Salzsäure und Umkristallisieren aus Äthanol.)

[1] Analyst **83**, 345—349 (1958). Inst. Hygiene, Prag (ČSR). F. NEUMANN

Über die Bestimmung von Beimengungen an Alkoholen und Phenolen in siliciumorganischen Verbindungen, die Äthoxy-, Methoxy- und Phenoxygruppen enthalten, berichten A. P. KREŠKOV und V. A. BORK[1]. Zur photometrischen Bestimmung der *Alkohole* wird $Fe[Fe(SCN)_6]$ angewandt (Gemisch von 10 g KSCN + 10 g $FeCl_3$)[2], das sich in Alkoholen mit roter Farbe löst, oder Methylviolett, das sich in Alkoholen mit violetter Farbe löst, in siliciumorganischen Verbindungen (mit Alkoxygruppen) aber unlöslich ist. Für den Aufbau der Eichkurven dienen Lösungen von Äthylalkohol in Tetraäthoxysilan. Nach Zusatz von $Fe[Fe(SCN)_6]$ bzw. Methylviolett läßt man 20—40 min stehen, zentrifugiert und bestimmt die optische Dichte im Pulfrich-Photometer. In gleicher Weise wird der Gehalt an Alkohol in Tetraäthoxysilan oder anderer siliciumorganischer Verbindungen bestimmt, die Äthoxygruppen enthalten. Der absolute Fehler beträgt 0,01—0,02%, der relative $\sim 1\%$. Mit Eisenrhodanid kann man bis 1,5%, mit Methylviolett 1,4—5% Alkohol bestimmen. Zum Nachweis von *Phenolen* extrahiert man die Phenoxysilane oder andere zu untersuchende siliciumorganische Verbindungen mit 3—5 ml Wasser, wonach man zentrifugiert und zum klaren Zentrifugat je 3 Tr. 10%iger $FeCl_3$-Lösung oder 10%iger Lösung des Kupferammoniakkomplexes zusetzt. In Gegenwart von Phenol tritt violette oder grüne Färbung auf, die im Pulfrich-Photometer gemessen wird. Die Eichkurven werden mit wäßrigen Phenollösungen angefertigt. Man kann mit $FeCl_3$- noch 0,05%, mit Cu-NH_3-Lösung noch 0,15% Phenol mit einem relativen Fehler von 0,7—1,4% nachweisen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 499—500 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technolog. Mendelejev-Inst., Moskau. — [2] KREŠKOV, A. P., V. A. BORK u. V. T. ŠEMJATENKOVA: Ž. anal. Chim. **9**, 166 (1954); vgl. diese Z. **146**, 224 (1955).

A. v. WILPERT

Zur raschen Bestimmung von Wasser in Glycerin empfehlen D. CHAPMAN und J. F. NACEY[1] eine spektroskopische Methode, bei der die Auswertung im nahen Infrarot (0,7—2 μ) erfolgt. Man mißt die Extinktion der zu untersuchenden Glycerinprobe bei 1,9 μ unter Verwendung von 1 mm-Glasküvetten und entnimmt den Wassergehalt einer Eichkurve, die für einen Konzentrationsbereich von 1—20% aufgestellt wird. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 0,06% für Reinglycerin.

[1] Analyst **83**, 377—379 (1958). Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire (England).

K. MACHNER

Für die colorimetrische Eisenbestimmung in Gelatine empfiehlt J. BENEŠ[1] die 2,2′-Dipyridylmethode, die bekanntlich Vorteile gegenüber der üblichen Rhodanidmethode bietet. — *Ausführung.* In einen großen Porzellantiegel wägt man 2 g trockene Gelatine ein und verkohlt vorsichtig über kleiner Flamme. Sobald die Gasentwicklung aufhört, tropft man 2 ml konz. Salpetersäure zu. Nach dem Abrauchen der Säure beendet man die Veraschung im Muffelofen bei 450° C. Den Rückstand nimmt man mit 0,25 n Salzsäure auf und ergänzt mit ihr auf 50 ml. Zu 25 ml dieser Lösung fügt man 5 ml 10%ige Hydroxylaminsulfat- (oder -hydrochlorid-)lösung. Mit 2 m Natriumacetatlösung stellt man auf etwa p_H 4 ein. Die hierzu erforderliche Menge ermittelt man durch Titration eines anderen aliquoten

Anteils der Stammlösung mit 2 m Natriumacetat gegen Methylorange als Indicator. Hierauf versetzt man mit 3 ml 0,1%iger 2,2′-Dipyridyllösung, verrührt gründlich, beläßt 30 min bei Raumtemperatur und mißt dann im Pulfrich-Photometer unter Verwendung von Blaugrünfilter. Die zur Konstruktion der Eichkurve erforderliche Standardlösung enthält 0,01 mg Fe (als Mohrsches Salz) im Milliliter 0,25 n Salzsäure. Die Eichkurve verläuft linear. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend.

[1] Chem. Průmysl **8**, 84—85 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Hochsch. Pardubice (ČSR). H. Freytag

Zur schnellen Bestimmung von Schwefel und Halogenen in Schädlingsbekämpfungsmitteln beschreiben E. J. Agazzi, E. M. Fredericks und F. R. Brooks[1] eine Apparatur. In einem elektrisch beheizten Quarzrohr wird die Probe verflüchtigt; die Gase werden mittels Stickstoff in einen weiteren Teil des Quarzrohres gedrückt, in dem sich Quarzringe befinden. Dieser Teil wird elektrisch auf 900° C erhitzt; die über die erhitzten Quarzringe geleiteten Gase werden durch gleichzeitig eingeleiteten Sauerstoff in 1—2 min verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden abgesaugt und in verschiedenen Absorptionsgefäßen aufgefangen. Der Schwefel wird in 6%iger Wasserstoffperoxydlösung und die Halogene werden in 0,5 m Natriumarsenitlösung umgesetzt. Die gebildete Schwefelsäure kann dann mit 0,01 n Natronlauge oder als Bariumsulfat bestimmt werden. Chloride und Bromide werden vorteilhaft mittels amperometrischer Titration ermittelt. Die Jodide lassen sich aber schneller durch Titration mit Thiosulfat bestimmen. Die Apparatur wird nur durch einen Druck auf den Knopf in Gang gesetzt, nachdem die Probe eingebracht worden ist. Erhitzung und Gaszuführung werden automatisch gesteuert. An Kontrollampen ist der Stand der Analyse ersichtlich und bei Beendigung der Verbrennung wird automatisch abgeschaltet. An zahlreichen Beispielen wird selbst bei Einwaagen von nur einigen Milligrammen die Übereinstimmung mit den berechneten Werten erwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1566—1568 (1958). Shell Developm. Co., Emeryville, Calif. (USA). B. Rossmann

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Hexachlorophen (2,2′-Dihydroxy-3,3′,5,5′,6,6′-hexachlorodiphenylmethan) und Bithionol [2,2′-Thio-bis-(4,6-dichlorphenol)] in festen und flüssigen Seifen, Emulsionen und Stäubemitteln hat H. J. van der Pol[1] die von R. F. Childs und L. M. Parks[2] angegebene Differentialmethode modifiziert. — *Ausführung. Analyse fester und flüssiger Seifen.* Die Einwaage (750 mg der feingemahlenen festen Seifenprobe oder 1,5 g flüssige Seife) wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 90—100%igem Methanol gelöst und zur Marke aufgefüllt. Jeweils 5 ml der erhaltenen Probenlösung werden mit einer 0,3 n Natriumacetatlösung in 99—100%igem Methylalkohol und zum Vergleich mit ~ 0,3 n Essigsäurereagens (18 g Eisessig + 1,5 ml 4 n Salzsäure + 99 bis 100%iger Methylalkohol auf 1 l) auf 50 ml verdünnt. Man mißt die Extinktion der alkalischen Testlösung bei 312 mμ (für Hexachlorophen) bzw. 328 mμ (für Bithionol) gegen die saure Vergleichslösung unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. — *Analyse von Emulsionen und Stäubemitteln.* Man löst die Einwaage (1 g der Emulsion bzw. 5 g Stäubemittel) in 90—100%igem Methanol und verdünnt mit dem Lösungsmittel auf 1000 bzw. 50 ml. Man läßt die Probenlösung unter wiederholtem Schütteln 15 min stehen, filtriert anschließend durch ein trockenes Filter in einen trockenen Erlenmeyer-Kolben und verwirft die ersten Anteile (30 ml) des Filtrats. Jeweils 5 ml vom folgenden Filtrat werden wie oben angegeben weiterbehandelt. Zur Berechnung gilt dann folgende Beziehung: $E \cdot 10^6/308$ (bzw. 376) $\cdot G = \%$ Hexachlorophen (bzw. Bithionol). E = gemessene Extinktion; G = Einwaage in Gramm. Es

kann auch an Hand einer Eichkurve ausgewertet werden. Im Bereich von 1—7,5 mg/100 ml folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Genauigkeit der Methode ist mit ± 2% angegeben.

[1] Pharm. Weekbl. **93**, 881—886 (1958). N. V. Koninklijke Pharmac. Fabrieken v/h Brocades-Stheeman en Pharmacia, Meppel (Niederlande). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. **45**, 313 (1956). K. Machner

Die Bestimmung von Diphenylamin im Pulver kann nach L. Marvillet und J. Tranchant[1] durch potentiometrische Titration mit Perchlorsäure in wasserfreiem Medium erfolgen. Die Substanz wird in Eisessig-Essigsäureanhydrid gelöst; um Acetylierung zu vermeiden, muß bei 0° C gearbeitet werden. Als Maßlösung dient 0,01—0,03 n Perchlorsäure, die in Eisessig oder Dioxan gelöst wird, ihre Einstellung erfolgt gegen Kaliumphthalat. Die Titration kann neben Centralit, Nitrocellulose, Butylphthalat, Dinitrotoluol, 2-Nitrodiphenylamin und Nitrosodiphenylamin erfolgen. — *Ausführung.* Man löst unter Rühren 5 g des Pulvers in 110 ml Eisessig + 90 ml Essigsäureanhydrid und titriert dann mit der Perchlorsäurelösung unter Verwendung des Systems Glaselektrode/Ag-AgCl-Elektrode. — Zur *Darstellung einer 0,03 n Perchlorsäure* mischt man 2,85 ml 65%ige Perchlorsäure mit 8,5 ml Essigsäureanhydrid und verdünnt mit Eisessig zum Liter.

[1] Chim. analytique **40**, 293—298 (1958). Service des Poudres (Frankreich).
G. Denk

Zur Bestimmung von Pentaerythrittetranitrat (Pentrit) und Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen) modifizierten J. Staněk und J. Vacek[1] die empirische Methode von D. J. Kouba, R. C. Kicklighter und W. W. Becker[2]. Sie beruht auf der Reduktion von Pentrit durch einen 300%igen Überschuß an Eisen(II)-chlorid, wobei das anwesende Hexogen nicht stört. Dieses kann in der gleichen Lösung nach dem Puffern mit Natriumcitrat durch Reduktion mit $TiCl_3$-Lösung bestimmt werden. — Zur *Ausführung* wägt man in einem 500 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben soviel Substanz ein, daß ihr Gehalt an Pentrit etwa 0,22 g, an Hexogen 0,12 g nicht übersteigt, löst unter Erwärmen in 30 ml Eisessig (der in Gegenwart von 2% Chromsäure destilliert sein muß) und fügt 25 ml 25%ige Salzsäure hinzu. Hierauf verdrängt man aus dem Kolben mittels Kohlendioxyd die Luft, versetzt mit 50 ml 0,7 n Eisen(II)-chloridlösung sowie einigen Siedesteinchen und kocht unter Rückfluß 20 min lang und unter weiterem Einleiten von Kohlendioxyd. Nach 10—15 min beginnt die Färbung der Lösung von Dunkelgrün nach Hellorange umzuschlagen. Geschieht dies nicht, so muß der Versuch mit kleinerer Pentriteinwaage wiederholt werden. Nach 10 min kühlt man den Kolbeninhalt auf Raumtemperatur ab, gibt 10 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung zu und titriert genau mit 0,2 Titan(III)-chloridlösung bis zum Äquivalenzpunkt (Rot nach Farblos). Nun versetzt man mit 20 ml 1 n Titan(III)-chloridlösung und 25 ml 30%iger Natriumcitratlösung und kocht erneut unter Rückfluß 30 min lang. Nach Abkühlung titriert man mit 0,25 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rot. Die Rotfärbung muß 1 min bestehen bleiben. Gleichzeitig titriert man eine Blindlösung. Die Gehalte errechnen sich aus den Formeln: $\%$ Pentrit $= 2{,}6345 \cdot N_1 \cdot (a - b)/n_1$, $\%$ Hexogen $= 1{,}851 \cdot N_2 \cdot (c - d)/n_2$. Darin bedeuten: a die von der Probe verbrauchten Milliliter 0,2 n Titan(III)-chloridlösung, b den im Blindversuch ermittelten Verbrauch, c den Verbrauch an 0,25 n Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung im Blindversuch, d den Verbrauch bei der Bestimmung, N_1 und N_2 die Normalitäten beider Meßflüssigkeiten, n_1 und n_2 die Einwaagen.

[1] Chem. Průmysl **8**, 361—363 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Analyt. Chemistry **20**, 948 (1948). H. Freytag

Der Nachweis für die Anwesenheit cancerogener Kohlenwasserstoffe in neutralen Tabakrauchkondensaten wurde von A. PIETZSCH[1] in Fortführung früherer spezieller papierchromatographischer Arbeiten[2] nunmehr durch die *UV-Absorptionsspektrographie* erbracht. Aus 288 chromatographischen Fraktionen des Zigarettenrauchkondensats wurden durch die UV-Fluorescenz visuell Fraktionen ermittelt, in denen mit Hilfe eines Spektrographen (Unicam SP 500 und „SF4" [russisch]) polycyclische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnten. Diese lassen sich mengenmäßig in folgende 5 Gruppen (A—E) einteilen, die sich zueinander wie 2:3:4:5:6 verhalten: (A) *Anthracen, Fluoren, 1,2-Benzanthracen, 1,2,5,6-Dibenzanthracen*; (B) *Perylen*; (C) *Fluoranthen, 9,10-Dimethyl-1,2-Benzanthracen, 1,2-Benzpyren*; (D) *Chrysen, Pyren*; (E) *Phenanthren, 3,4-Benzpyren.* Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

[1] Naturwissenschaften **45**, 445 (1958). Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt. — [2] PIETZSCH, A., u. M. BÜCHNER: Chem. Techn. **6**, 422 (1954). — LICKINT, F., M. BÜCHNER, A. PIETZSCH u. C. BREHMER: Z. ges. Med. Grenzgeb. **20**, 961 (1955). — PIETZSCH, A.: Pharmazie **12**, 24 (1957); vgl. diese Z. **159**, 464 (1957/58).
B. SCHÜHLEIN

Den papierchromatographischen Nachweis von Butan-2,3-dion (I), Pentan-2,3-dion (II) und Glyoxal (III) in Form ihrer Dinitrophenylhydrazonderivate in Zigarettenrauch hat I. MARTIN[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man löst den beim künstlichen Verrauchen von 10 Zigaretten entstandenen Teer in 25 ml warmem Benzol, rührt diese Lösung 6 Std lang mit 50 ml mit an 2,4-Dinitrophenylhydrazin gesätt. 2 n Salzsäure, trennt die Benzolphase ab und engt sie auf ein Volumen von 5 ml ein. Dann fügt man 45 ml 2,2,4-Trimethylpentan (TP) zu, läßt einige Stunden bei 0° C stehen, trennt den inzwischen ausgefallenen roten Niederschlag ab, wäscht ihn mit TP und trocknet ihn. Nach seinem Auflösen in 5 ml 20% Alkohol enthaltendem Chloroform bringt man 0,05 ml dieser Lösung auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 und entwickelt bei 0° C mit dem System Petroläther (KP 60 bis 80° C)-Äther-Methanol (20 : 30 : 1). Nach dem Besprühen des getrockneten Chromatogrammes mit 5%iger wäßriger Kalilauge bilden sich 3 blaue Flecken auf dem Papier. Das Hydrazon von III zeigt den R_f-Wert 0,34, das von I 0,52, das von II 0,68. Das erstmalig von Verf. in Zigarettenrauch nachgewiesene III kommt zu 160 μg im Rauch einer Zigarette vor.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 1439. Carreras Ltd., London (England). K. SÖLLNER

Die Bestimmung von 3,4-Benzpyren in Tabak und Tabakrauch durch Messung der UV-Absorption bei 365 und 385 mμ wird durch die starke Untergrundabsorption der auch chromatographisch nicht genügend entfernbaren Begleitsubstanzen empfindlich gestört. Dies vermeiden H. R. BENTLEY und J. G. BURGAN[1] dadurch, daß sie die im 3,4-Benzpyren durch Bestrahlung mit Quecksilberlicht erregte Fluorescenz bei 403, 408 und 427 mμ messen. — *Arbeitsweise.* Man verraucht 500 g Zigaretten unter Standardbedingungen nach C. F. SHARMAN und W. G. ILES[2], löst die elektrostatisch niedergeschlagenen Rauchbestandteile mit einem Gemisch von Diäthyläther und 2 n Salzsäure (1:1), wäscht den Ätherextrakt mit 4mal 100 ml 2 n Salzsäure, 100 ml Wasser, 4mal 100 ml 2 n Natronlauge und 3mal 100 ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, filtriert, verdampft den Äther, nimmt den Rückstand 3mal in wenig Petroläther auf und dampft jedesmal wieder ab, löst schließlich in 50 ml Petroläther und gibt diese Lösung auf ein mit 115 g Aluminiumoxyd gefülltes Rohr von 28 mm Weite. Unter Vermeidung von direktem Sonnenlicht chromatographiert man mit 500 ml Petroläther und eluiert mit je 250 ml Petroläther, welcher 10, 20 und 30 Vol-% Benzol enthält, und zuletzt so

oft mit je 100 ml 40% Benzol enthaltendem Petroläther, bis alles 3,4-Benzpyren herausgewaschen ist. Jede Fraktion dampft man trocken (benzolfrei), löst den Rückstand in 5 ml Petroläther und prüft das Fluorescenzspektrum. Die 3,4-Benzpyren enthaltenden Fraktionen vereinigt man, dampft auf ein kleines Volumen ein und bringt die Lösung auf eine 16 mm weite Säule mit 10 g Aluminiumoxyd. Man wiederholt das Entwickeln und Eluieren, und zwar mit 50 ml Petroläther, je einmal mit 25 ml 10, 20 und 30% und so oft mit 40% Benzol enthaltendem Petroläther, bis alles 3,4-Benzpyren erfaßt ist (Prüfung wieder durch das Fluorescenzspektrum nach dem Eindampfen und Aufnehmen in je 5 ml Petroläther). Die 3,4-Benzpyren enthaltenden Fraktionen werden vereinigt, trocken gedampft und in einem solchen Volumen Petroläther aufgenommen, daß einerseits im Fluorescenzspektrum die Banden bei 403, 408 und 427 mμ sichtbar sind, daß aber andererseits die Fluorescenz in der Lösung auch durch den größten zur quantitativen Bestimmung erforderlichen Zusatz an reinem 3,4-Benzpyren nicht wesentlich geschwächt wird. Von der Analysenlösung, von Standardlösungen mit 3,4-Benzpyren und von der Analysenlösung mit Zusatz von soviel Benzpyren, wie die Standardlösungen enthalten, nimmt man die Fluorescenzspektren photographisch auf. Da bei den schwachen Intensitäten die Aufnahmen stark unterbelichtet sind, ist die Schwärzung der Lichtstärke und damit der 3,4-Benzpyren-Konzentration direkt proportional. — Von dem im Rauchkondensat anwesenden 3,4-Benzpyren werden 85—90% erfaßt. — *Zur Bestimmung von 3,4-Benzpyren in Tabakblättern oder Zigarettentabak* extrahiert man 200 g Material 4 Std im Soxhlet mit Aceton, verdampft das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, hydrolysiert den Rückstand 2 Std mit 100 ml 10%iger äthanolischer Kalilauge durch Kochen unter Rückfluß, dampft im Vakuum ein, verdünnt mit Wasser, extrahiert wiederholt mit Äther, wäscht den Ätherextrakt mit 2 n Salzsäure usw. und fährt fort wie bei der Untersuchung von Tabakrauch. Die Erfassung beträgt hierbei nur etwa 75%.

[1] Analyst **83**, 442—447 (1958). Imp. Tobacco Comp. Ltd., Bristol (England). — [2] J. appl. Chem. **7**, 384 (1957). F. Neumann

Über eine mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung von Chininsäure in Tabak, der im Heizrohr getrocknet worden ist, berichtet M. Nagasawa[1]. Die Bestimmung beruht auf dem qualitativen Nachweis von R. A. Cartwright und E. A. H. Roberts[2], die fanden, daß Chininsäure nach Oxydation mit Perjodat mit Natriumnitroprussid und Piperazin eine orangegelbe Färbung gibt. Der Verf. stellte nun fest, daß das Absorptionsmaximum dieser Färbung bei 390 mμ liegt und daß das Beersche Gesetz bis 150 μg erfüllt ist. — *Qualitative Trennung und Identifizierung.* Der methanolische Extrakt von Tabak wird mit Amylalkohol-5 n Ameisensäure (1 : 1) oder Methyläthylketon-Cineol-Ameisensäure-Wasser (50 : 50 : 20 : 16) chromatographiert. Nach Besprühen mit Perjodat, Natriumnitroprussid und Piperazin erhält man bei Anwesenheit von Chininsäure einen orangegelben Fleck beim R_f-Wert 0,08 (bzw. 0,09). Zur Abtrennung von Shikimi- und Dihydroshikimisäure überträgt man den Farbfleck auf ein zweites Chromatogramm und entwickelt mit Phenol-Wasser (3 : 1), dem 0.9% Ameisensäure zugesetzt sind. Der R_f-Wert für Chininsäure beträgt 0,40. — *Quantitative Bestimmung.* 1 ml Lösung, die 25—120 μg Chininsäure enthalten soll, wird mit 1 ml Perjodatlösung (160 mg Natriumperjodat + 25 ml Wasser) versetzt und 15 min auf 30° C erwärmt. Dann gibt man 1 ml Äthylenglykol hinzu, schüttelt um und läßt 5 min bei 30° C stehen. Nun fügt man 1 ml Carbonatpuffer (1 Teil 0,1 m Natriumbicarbonatlösung + 9 Teile 0,05 m Natriumcarbonatlösung; p_H 10,3) und 1 ml Nitroprussid-Piperazinlösung (500 mg Natriumnitroprussid + 500 mg Piperazin in 100 ml Wasser; auf das 10fache verdünnen; täglich frisch bereiten) hinzu. Hierauf erhitzt man 5 min auf 100° C, kühlt

ab, verdünnt gegebenenfalls mit Äthanol und bestimmt die optische Dichte bei 390 mμ. — *Anwendung bei Tabakextrakten.* 150 μl des methanolischen Extraktes werden auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht und absteigend mit Amylalkohol-5 n Ameisensäure (1 : 1) chromatographiert. Nach 30 Std wird der Streifen getrocknet und die Chininsäure mit obigem Reagens lokalisiert. Man eluiert hierauf die Farbflecke mit Wasser, verdünnt auf genau 10,0 ml und photometriert bei 390 mμ.

[1] Bull. agric. chem. Soc. Japan **22**, 205—207 (1958). Tobacco Res. Dep., Japan Monopoly Corp. (Japan). — [2] Chem. and Ind. **1955**, 230. G. Kainz

Eine Methode zur Bestimmung der Flavonoide im Tabak, bei der die Färbung dieser Substanzen mit Aluminiumchlorid photometrisch bestimmt wird und die alle Flavonoide aller Tabakarten erfaßt, beschreibt M. K. Mikhailov[1]. — *Ausführung.* 0,13—0,17 g Tabak werden 12—15 Std bei 50—55° C getrocknet, in Filtrierpapier gepackt und im Soxhlet 2—3 Std mit wasserfreiem Chloroform extrahiert. Dann wird der Tabak dreimal mit je 30 ml 90%igem Alkohol 10—15 min lang ausgekocht, die Lösung wird abgekühlt und quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, in dem man mit 90%igem Alkohol auffüllt. Man filtriert durch ein trockenes Filter und benutzt je 5 ml des Filtrates zur Messung. Der Probe werden 3 ml 0,1 m Aluminiumchloridlösung (2,41 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Wasser) und 5 ml Kaliumacetatlösung (9,81 g Kaliumacetat in 100 ml Wasser) zugesetzt und die entstehende Färbung nach 15 min in einem Pulfrich-Photometer in 1 cm-Küvetten mit einem S 42-Filter gemessen. Als Blindprobe werden 5 ml Filtrat mit 8 ml Wasser verdünnt und sofort photometriert. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 1—10 mg Rutin in 100 ml Wasser gelöst und gegen Wasser gemessen.

[1] Naturwissenschaften **45**, 389 (1958). Univ. f. Nahrungsm.-technol., Plodiv (Bulgarien). Ursula Baumann

4. Analyse von biologischem Material

Bei der photometrischen Serumeisenbestimmung mit Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin)[1] oder 2,2′-Dipyridyl[2] werden nach H. L. Rosenthal, M. L. Pfluke und L. Jud[3] um 25—90% zu hohe Eisenwerte erhalten, was auf Grund eingehender Untersuchungen darauf zurückzuführen ist, daß bei der Säurehydrolyse der Serumprobe zahlreiche Pigmente freigesetzt werden, die bei den jeweiligen Absorptionsmaxima der komplexen Eisenverbindungen eine merkliche Extinktion zeigen. Diese Teilextinktion ist in jedem Falle zu berücksichtigen. Um einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, muß daher bei jeder Serumeisenbestimmung auch gleichzeitig eine Kontrollbestimmung mit einem Leerserum durchgeführt werden. Die korrigierten Eisenwerte zeigen dann befriedigende Übereinstimmung.

[1] Kingsley, G. R., u. G. Getchell: Clin. Chemistry **2**, 175 (1956); vgl. diese Z. **155**, 396 (1957). — [2] Ramsay, W. N. M.: Biochemic. J. **53**, 227 (1953); vgl. diese Z. **141**, 239 (1954). — [3] Clin. Chemistry **4**, 290—295 (1958). General Hosp., Rochester, N. Y. (USA). K. Machner

Über die Bestimmung von Serumeisen und der Eisenbindungskapazität berichten R. J. Henry, Ch. Sobel und N. Chiamori[1]. Zur Bestimmung des Eisens werden die Methoden von P. Trinder[2] und I. Kaldor[3] herangezogen, wobei die bei anderen Bestimmungen auftretenden Fehlerquellen (Trübung der Proben, Störung durch andere Pigmente, geringe Empfindlichkeit der Farbreaktion) weitgehend eliminiert werden. Die Bindungskapazität wird im wesentlichen nach der Methode

von T. PETERS und Mitarb.[4] bestimmt. Die Gesamtkapazität beträgt 252—410 μg/100 ml, die ungesättigte 140—280 μg/100 ml. Die Genauigkeit liegt bei $\pm 4{,}1\%$. — *Ausführung.* 2,0 ml Serum werden in einem Zentrifugenglas mit 2,5 ml Wasser und nach Umschütteln tropfenweise mit 1,5 ml 20%iger Trichloressigsäurelösung versetzt und 15 min im Wasserbad auf 90—95° C erwärmt, wobei jeweils nach 5 min umgeschüttelt wird. Dann wird zentrifugiert und die überstehende Lösung zur Bestimmung verwendet. Zu 4 ml werden 0,35 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung gegeben (wobei ein p_H-Wert von $4{,}5 \pm 0{,}5$ eingestellt werden soll) sowie 0,3 ml gesättigter wäßriger Hydrazinsulfatlösung. Dann wird die Extinktion bei 535 mμ gemessen, 0,4 ml Farbreagenslösung (s. u.) zugesetzt und nach 20 min erneut gemessen. Man mißt gegen eine Blindprobe (3,0 ml Wasser + 1,0 ml 20%ige Trichloressigsäurelösung und eine Standardlösung (2,0 ml Eisenstandardlösung [s. u.] + 1,0 ml Wasser + 1,0 ml 20%ige Trichloressigsäurelösung). — *Zur Bestimmung der Bindungskapazität* behandelt man die Probe wie schon früher[4] beschrieben und führt dann die Eisenbestimmung wie oben durch. — Die 0,05%*ige Farblösung* wird nach TRINDER[2] hergestellt, indem zu 100 mg Bathophenantrolin (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) in einem Reagensglas vorsichtig 0,5 ml Chlorsulfonsäure gegeben wird. Das Gemisch wird 30 sec gekocht, nach dem Abkühlen mit 10 ml Wasser versetzt und 5 min im kochenden Wasserbad erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Man gießt die Lösung in einen 150 ml Wasser enthaltenden 200 ml-Meßkolben, setzt tropfenweise 10—20%ige Natronlauge bis p_H 4 zu und füllt mit Wasser auf. — Die zur Vergleichsmessung benötigte *Eisenstandardlösung* wird hergestellt, indem man 100 mg Eisenspäne in 10 ml konz. Salpetersäure und 40 ml Wasser löst (erwärmen). Die Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt und 1:100 verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält 10 μg Eisen. Zum Gebrauch wird nochmals 1:5 verdünnt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 523—530 (1958). Bio-Sci. Res. Found., Los Angeles, Calif. (USA). — [2] J. clin. Pathol. **9**, 170 (1956). — [3] Austral. J. exp. Biol. Med. Sci. **31**, 41 (1953). — [4] PETERS, T., T. J. GIOVANNIELLO, L. APT, J. F. ROSS und A. P. TRAKAS: J. Lab. clin. Med. **48**, 274 (1956); vgl. diese Z. **156**, 391 (1957).

URSULA BAUMANN

Die quantitative Bestimmung der Cerebroside in Plasma führen E. SVENNERHOLM und L. SVENNERHOLM[1] nach folgendem *Verfahren* durch: In ein mit 5 ml 3%iger Natriumcitratlösung beschicktes Zentrifugenglas gibt man das am Morgen, also nach etwa 10stündigem Fasten, entnommene Blut bis zu einem Volumen von 50 ml. Man bestimmt zugleich dessen Hämatocritgehalt zur Berechnung der Plasmakonzentration. Dann zentrifugiert man 30 min lang bei +4° C mit 1500 U/min, trennt das Plasma ab und zentrifugiert dieses nochmals 30 min bei 3000 U/min. Je 10 ml des blanken Plasmas pipettiert man in 250 ml-Stopfenflaschen, fügt 5 ml 0,2 m Phosphatpufferlösung von p_H 6,0 zu und lyophiliert. Dann erhitzt man die Flüssigkeit unter Rückfluß 30 min lang mit 50 ml Chloroform-Methanolmischung (2:1 v/v, C-M) zum Sieden, filtriert, wäscht die Proteinfällung 3 mal mit je 10 ml C-M nach und dampft die vereinigten Lösungen im Vakuum ab. Nach dem Auflösen des Rückstandes in 10 ml C-M filtriert man in einen graduierten Glasstopfenzylinder von 25 ml Inhalt, wäscht 3 mal mit je 2 ml C-M nach und ergänzt das Filtrat schließlich mit dem gleichen Lösungsmittel auf 20 ml. Nun setzt man 5 ml 0,1%ige Natriumchloridlösung zu, schüttelt den gut verschlossenen Zylinder 1 min lang kräftig durch und läßt ihn anschließend 48 Std lang stehen. Man entfernt dann die obere Phase mit einer Pipette möglichst vollständig, spült mehrmals mit der oberen Phase einer Mischung von 800 ml C-M und 200 ml 0,1%ige Natriumchloridlösung, führt daraufhin die Chloroformphase des Zylinders in eine weite Thunberg-Röhre über und dampft sie bei 40° C in einem Luftstrom ein. Von dem in 25 ml C-M

gelösten Abdampfrückstand entnimmt man 20 ml, entfernt wieder das Lösungsmittel durch Abdampfen, nimmt den Rückstand in 0,5 ml Äthanol auf, fügt 2 ml 3 n Schwefelsäure zu und hydrolysiert den Inhalt durch 2 Std langes Erhitzen im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein mit Säure gewaschenes Filter in einen 10 ml-Zylinder, wäscht Hydrolysiergefäß und Filter mit 3 n Schwefelsäure nach und bringt zuletzt auf ein Endvolumen von 10 ml. Mit dieser Lösung führt man die von den Verff. beschriebene[2] colorimetrische Bestimmung mittels Orcinlösung (4 ml 5%ige wäßrige Orcinlösung, unter Kühlen mit 100 ml konz. Schwefelsäure verdünnt, mindestens 15 Std vor Durchführung der Reaktion hergestellt) durch.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 97—101 (1958). Sahlgren's Hosp. und Univ. Gotenburg (Schweden). — [2] J. Neurochem. **1**, 42 (1956). K. Söllner

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn verwendet I. S. Roizman[1] ein Diffusionsverfahren, das aus zwei Einzelbestimmungen besteht, nämlich erstens aus der Bestimmung der Summe von Harnstoff und Ammoniumsalzen (N-Summe) und zweitens aus der Bestimmung der Ammoniumsalze allein. Der Harnstoffstickstoff wird aus der Differenz errechnet. — *Ausführung.* 1. Zur Bestimmung der N-Summe werden 0,5 ml Harn mit 2 ml Ureaselösung (siehe unten) und 5 ml Phosphatpufferlösung (5 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + 6 g KH_2PO_4 im Liter) 15 min auf 55°—56° C [nicht höher] erwärmt, gekühlt und auf 10 ml aufgefüllt; 5 ml davon werden in eine Hälfte der Außenkammer eines Conway-Gefäßes gegeben. (Die Außenkammer ist durch niedrige Querwände in 2 Hälften geteilt. Das Gefäß ist aus reinem, säure- und alkalifreiem Paraffin hergestellt.) Man versetzt die Lösung mit 5 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung. In die zweite Hälfte der äußeren Kammer werden 1 2 ml 30%iger NaOH-Lösung (bzw. 1 ml gesättigter Pottaschelösung), in die innere Kammer 2 ml 0,05 n Schwefelsäure gebracht. Man schließt das Gefäß mit einer erwärmten Petri-Schale hermetisch und vermischt den Inhalt der beiden äußeren Kammerhälften durch geeignetes Bewegen. Am nächsten Tage gießt man in die Petri-Schale ein wenig heißes Wasser, worauf sie leicht entfernt werden kann, fügt in die innere Kammer 1—2 Tropfen Tashiro-Indicator (0,125 g Methylrot + 0,0825 g Methylenblau in 100 ml Äthanol) und titriert auf Blaßgrün. — 2. Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs wird ebenso verfahren, jedoch wird der Harn direkt, ohne Urease- und Phosphatzusatz und unerhitzt mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung eingebracht und am nächsten Tage wie oben titriert. Blindproben mit 5 ml Wasser werden parallel durchgeführt. — Zur Herstellung der Urease nimmt man Sojamehl (dessen Eignung geprüft wird: 1 g Mehl wird mit einigen Millilitern 1%iger Harnstofflösung einige Minuten bei 56° C erwärmt, filtriert, wonach mit Nessler-Regens oder Phenolphthalein das Ammoniak nachgewiesen wird und demnach die Gegenwart von Urease und somit die Eignung des Mehls bestätigt wird), das zunächst zur Entfaltung mit Äther 5—6 mal ausgeschüttelt wird, (bis keine Gelbfärbung der Ätherschicht mehr auftritt). 2 g des getrockneten weißen Mehles werden mit 20 ml 30 vol%igem Alkohol 10 min geschüttelt und klar filtriert; diese Lösung ist 1 Tag lang verwendbar. Bei Vergleichsanalysen ergibt das beschriebene Verfahren bessere Resultate (98,8% Harnstoff) als das Hypobromit-gasometrische Verfahren, das nur 95% des gesamten Harnstoff-N nachweist.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 35—40 (1958) [Russisch]. Medizin. Inst. Vinnica (UdSSR). A. v. Wilpert

Aminosäuren. *Die colorimetrische Bestimmung von Aminosäuren mit Ninhydrin* war Gegenstand einer Untersuchung von M. Wiewiórowski, J. Przybylska und Z. Kociałkowski[1] hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und Erhitzungsdauer

auf die Reaktionsfärbung. Die Versuche erstreckten sich vorzugsweise auf Alanin im Bereich von 0,7—4,2 μg α-Amino-Stickstoff in einem Lösungsvolumen von 5,7 ml. — Es wird festgestellt, daß die optimale Reaktionstemperatur bei 100—110°C liegt und eine Dauer von 15—30 min erforderlich ist. Unterhalb 100°C wird die entsprechende Färbung nicht erreicht. Gleiches gilt für eine Erhitzungsdauer von weniger als 15 min. Unsichere, schwankende Werte erhält man bei Temperaturen oberhalb 110°C oder längerer Erhitzungsdauer als 30 min. Wahrscheinlich ist dies auf Zerstörung des Farbstoffkomplexes oder Zersetzung des Ninhydrins zurückzuführen.

[1] Roczniki Nauk rolniczych, Ser. A, **79**, 453—465 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) H. Freytag

Zur Bestimmung von Fibrinogen und γ-Globulin benutzten N. S. Rafferty, A. G. Tyrol jr. und I. A. Parfentjev[1] die Messung der Trübung, die durch Ammoniumsulfatfällung verursacht wird. Für die Versuche wurden verschiedene Spektrophotometer, Colorimeter und Nephelometer ausprobiert. Bei den ersten wurde mit der Wellenlänge 450 mμ und bei den Colorimetern mit 470 und 390 mμ gearbeitet. Es erwies sich als vorteilhaft ein Nephocolorimeter zu verwenden, mit dem einerseits die Trübung bei 390 mμ colorimetrisch, andererseits nephelometrisch gemessen werden konnte. Das Gerät wurde mit einem Standard eingestellt. Für die Messungen von *γ-Globulin* aus *Poliomyelitis-Immunglobulin* mit einem Gesamtproteingehalt von 16,8% wurden Lösungen von 0,025—3% hergestellt. 0,12 ml jeder Verdünnung wurden mit 10 ml 50%iger Ammoniumsulfatlösung gefällt und gegen reine Ammoniumsulfatlösung gemessen. Um störende Serumbestandteil auszuschalten, wurde gleichzeitig eine entsprechende Lösung mit 0,85% Kochsalz gegen reine Kochsalzlösung gemessen. Der letzte Wert wurde vom ersten abgezogen. — Zur Fällung des *Fibrinogens* wurde menschliches Blutplasma zu gleichen Teilen mit 26%iger Ammoniumsulfatlösung gefällt und der Niederschlag mit Oxalatkochsalzlösung gelöst, deren Menge $^1/_5$ des angewandten Plasmas entsprach. Dann wurde die Trübung wieder mit 50%iger Ammoniumsulfatlösung erzeugt. Darauf wurde 2 min auf 56°C erwärmt, zentrifugiert und erneut gemessen. Die Differenz vor und nach Erwärmen gab den wahren Fibrinogengehalt an. Beim Fibrinogen wichen die gefundenen Nephelometerwerte von den berechneten ab, so daß ein Korrekturfaktor oder die Aufstellung einer Eichkurve erforderlich wurde. In diesem Falle waren die colorimetrischen Messungen genauer.

[1] Clin. Chemistry **4**, 185—193 (1958). Yale Univ. School Med., New Haven, Conn. (USA). B. Rossmann

Die Bestimmung der Gesamtproteine in der Cerebrospinalflüssigkeit durch eine *Ultramikro-Kjeldahl-Methode*, bei der noch 28 μg Protein (entsprechend 4 μg Stickstoff bzw. 0,2 ml normale Cerebrospinalflüssigkeit) erfaßt werden, beschreiben W. W. Tourtellotte, J. A. Parker, R. E. Alving und R. N. de Jong[1]. Die Methode hat den Vorteil, daß die Fällung der Proteine und die Spaltung in ein und demselben Gefäß ausgeführt werden können und daß die Rücktitration (potentiometrisch) gleich in der Destillationsapparatur vorgenommen wird. Die verwendete Apparatur (Abb. im Original) ist genau beschrieben. — *Ausführung.* 1 ml Cerebrospinalflüssigkeit wird in einem Zentrifugenglas mit 222 μl 55%iger Trichloressigsäurelösung versetzt, 10 min stehengelassen und 15 min bei 2600 U/min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einer Pipette abgesaugt und der Rückstand mit 1 ml 5%iger Trichloressigsäurelösung nachgewaschen. Zu den so gefällten Proteinen gibt man 100 μl einer Aufschlußlösung (6 g wasserfreies Kaliumsulfat + 25 ml Schwefelsäure + 25 mg krist. Quecksilber(I)-chromat + 5 μl Seleноxychlorid) und erhitzt 2 Std am Rückfluß auf 300—320°C. Es dürfen keine

SO_3-Dämpfe aufsteigen. Die abgekühlte Mischung wird in die Kjeldahl-Apparatur übergeführt, mit 40%iger Natronlauge (0,5 ml auf 100 µl Lösung) alkalisch gemacht und das Ammoniak in 0,5 ml 0,02 n Schwefelsäure überdestilliert. Die überschüssige Säure wird mit 0,01 n carbonatfreier Natronlauge über drei p_H-Einheiten bis p_H 6 potentiometrisch zurücktitriert. Die Genauigkeit beträgt bei 200 µg Protein ±1%, bei 28 µg ±10%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1563–1566 (1958). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
URSULA BAUMANN

Bei der Bestimmung der Proteinfraktionen in der Rückenmarksflüssigkeit durch Elektrophorese auf Papier ist es nach D. S. GELLER und JU. K. SMIRNOV[1] notwendig, zunächst die Konz. der Proteine durch Dialyse zu steigern. Man entnimmt dazu 5–10 ml der Rückenmarksflüssigkeit, zentrifugiert, dialysiert dann im Cellophanbeutel 15–20 Std gegen eine 25–35%ige Dextran- (hochmol. Saccharid-) lösung in Veronalpufferlösung (p_H 8,6) und führt danach die Elektrophorese in derselben Veronalpufferlösung (p_H 8,6) durch, wobei man die Fraktionen Voralbumine, Albumine, α_1-, α_2-, β- und γ-Globuline trennen kann. Die Elektropherogramme werden mit Bromphenolblau gefärbt, die Farbe wird mit 0,01 n NaOH-Lösung extrahiert und bei 590 mµ im Spektrophotometer gemessen. — Auch punktierte Cystenflüssigkeiten können elektrophoretisch untersucht werden

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 31–35 (1958) [Russisch]. Akad. Medizin. Wiss. UdSSR; Labor des klin. Leninorden-Botkin-Krankenhauses, Moskau. A. v. WILPERT

Über den papierelektrophoretischen Nachweis und die quantitativen Veränderungen von Präalbumin (PA) berichten F. W. ALY und K. H. NIEDERHELLMANN[1]. PA ist eine Eiweißfraktion, die dem Albumin nur wenig vorausläuft und sehr gering ist. Bei der Papierelektrophorese, für die Verff. eine modifizierte Apparatur angeben, sind ausführlich beschriebene Bedingungen genau einzuhalten. Das gleiche gilt auch für die Anfärbung und die Auswertung. Nach den eingehenden Untersuchungen und auf Grund der einschlägigen Literaturangaben (70 Zitate) ist PA kein Kunstprodukt, und es besitzt keinen Lipoidanteil. Sehr wahrscheinlich ist das nachgewiesene PA identisch mit dem von H. E. SCHULTZE, M. SCHONENBERGER und G. SCHWIECK[2] isolierten tryptophanreichen PA und mit dem bei der Immunelektrophorese von P. GRABAR[3] beschriebenen Komponente ϱ_1 identisch. Die mittlere PA-Konzentration im menschlichen Normalserum beträgt auf Grund des Albumin/PA-Quotienten von 1,6 etwa 27 mg/100 ml. Es gibt Seren (von Gesunden und Kranken), bei denen kein PA nachweisbar ist, solche, bei denen es vermindert und andere, bei denen es vermehrt ist. Wird Serum bei 4° C aufbewahrt, nimmt mit der Zeit die PA-Menge zu.

[1] Klin. Wschr. **36**, 954–959 (1958). Mediz. Univ. Klinik Marburg. — [2] Biochem. Z. **328**, 267 (1956). — [3] Arch. Sci. biol. (Bologna) **39**, 589 (1955).
E. MÜLLER, Würzburg

Für den Nachweis von Sulfomucopolysacchariden (SMPS) mit sauer reagierenden Gruppen in Blutzellen empfehlen M. PIETTE und C. PIETTE[1] folgendes *Verfahren*. Man bringt etwas Blut 10 min lang in 30%ige neutrale Bleiacetatlösung, wäscht nach deren Abtrennung die Blutzellen sorgfältig mit Wasser aus und betupft sie mit einem Tropfen gesättigter Natriumsulfidlösung. Es bilden sich Agglomerationen von Bleisulfid (Photos im Original), deren Formen charakteristisch für die verschiedenen Blutzellen sind. Wäscht man dagegen nach der Behandlung der Blutzellen mit Bleisalz und Spülen mit Wasser diese mit 0,1 n Salpetersäure, so treten bei der anschließenden Einwirkung von Natriumsulfid keine Fällungen von

Bleisulfid auf. Durch die sauren Gruppen der SMPS wird also Pb-Ion zurückgehalten, das bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure wieder in Lösung gebracht wird, also nicht als Bleisulfat vorliegen kann (ohne experimentelle Angaben).

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 103—112 (1958). K. Söllner

Eine Methode zur Bestimmung von Dehydroepiandrosteron (DHA) im Harn teilen M. F. Jayle und D. Malassis[1] mit. Das als Schwefelsäureester vorliegende DHA wird nach hydrolytischer Spaltung mit Hilfe einer Kombination der Zimmermann-Reaktion mit dem Allen-Lauftest[2] bestimmt. Es werden die optimalen Bedingungen ermittelt, so daß es gelingt, 150—200 μg DHA/l Harn exakt zu bestimmen und 30 μg/l noch eindeutig nachzuweisen. — *Ausführung.* Den 24 Std-Harn sammelt man über 0,02 g Quecksilber(II)-thiosalicylsäure im Kühlraum und füllt, falls erforderlich, auf 1 l auf. Für die Untersuchung benutzt man $^1/_{20}$ Volumen, am günstigsten sind Mengen von 20—100 μg DHA/Bestimmung. Die Proben bringt man mit Essigsäure auf p_H 4,7, fügt $^1/_3$ ihres Volumens Essigsäurepufferlösung (siehe unten) hinzu und hydrolysiert im Autoklaven 60 min bei 120° C. Nach der Methode von M. F. Jayle und O. Crépy[3] extrahiert man einmal mit 100 und einmal mit 50 ml frisch destilliertem Äther, und zwar in je 4maliger Passage. Die 2 vereinigten Ätherauszüge wäscht man 1mal mit der halben Menge 1 n Natronlauge und 2mal mit der halben Menge Wasser. In einem Erlenmeyer-Kolben verdampft man den Äther zur Trockne, nimmt den Rückstand 4mal mit je 1 ml 96%igem Äthanol auf, gibt in ein 5 ml-Meßkölbchen und füllt zur Marke auf. In 2 Röhrchen (*D*) pipettiert man je 1 ml der Äthanollösung, verdampft zur Trockne und setzt genau 0,2 ml Äthanol, 0,2 ml 1%ige äthanolische m-Dinitrobenzollösung (im Dunkeln bei 3° C einige Tage haltbar) und 0,2 ml alkoholische Kalilauge (siehe unten) hinzu. In 4 Röhrchen (*E*) gibt man 15, 30, 45 und 60 μg DHA (siehe unten) und füllt, soweit erforderlich, mit Äthanol auf 0,2 ml auf. In 2 Röhrchen (*TR*) gibt man 0,2 ml Äthanol, und in die 6 (*E* + *TR*) je 0,2 ml m-Dinitrobenzollösung und 0,2 ml alkoholische Kalilauge. Der Ansatz geht aus der Tabelle hervor:

	D	*D*	*TR*	*TR*	*E* 15 μg	*E* 30 μg	*E* 45 μg	*E* 60 μg
Harnextrakt	0,2	0,2						
DHA					0,05	0,1	0,15	0,2
Äthanol			0,2	0,2	0,15	0,1	0,05	
alkohol. KOH	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
m-Dinitrobenzol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Die verschlossenen Röhrchen stellt man 90 min in ein Wasserbad von 27° C oder 40 min in eines von 35° C; das Wasserbad soll bedeckt sein. Dann hält man die Gläser 5 min in einem Eisbad im Dunkeln und gibt in jedes Glas 2 ml Äthanol-Wassermischung (30 ml Äthanol mit Wasser auf 100 ml auffüllen). 1 min vor dem Ablesen schüttelt man das im Eisbad gekühlte Röhrchen kräftig mit 5 ml Äther, läßt 1 min absetzen und gibt die Ätherphase in eine Küvette. Man mißt die Extinktion gegen Äther als Nullwert bei 440, 520 und 600 mμ. Die korrigierte Extinktion (E_c) erhält man nach der Gleichung von Allen: $E_c = E_{520} - (E_{440} + E_{600})/2$. Eine Eichkurve erhält man durch Auftragen der DHA-Verdünnungen gegen die Extinktion. Der Mittelwert aus den beiden Röhrchen *D* gibt die Menge DHA in der Probe an; das entspricht $^1/_5$ der benutzten Harnmenge. — *Essigsäurepufferlösung,* p_H *4,7.* Kurz vor Gebrauch mischt man eine Lösung von krist. Natriumacetat (136 g auf 1000 ml) und eine Eisessiglösung (60 g auf 1000 ml) im Verhältnis 136:114. —

Alkoholische Kalilauge. In ein 50 ml-Meßkölbchen gibt man 10 g KOH, 5 ml Wasser und 10 ml 96%igen Äthanol, löst und füllt mit Äthanol zur Marke auf. — *Dehydroepiandrosteronlösung.* Man löst 30 mg DHA in 20 ml Äthanol; die Lösung hält sich 1 Monat im Kühlschrank; kurz von Gebrauch verdünnt man auf das 5fache.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1349—1373 (1958). Fac. Méd., Paris (Frankreich). — [2] Allen, W. H., S. J. Haywards u. A. Pinto: J. clin. Endocrinol. Met. **10**, 54 (1950). — [3] Bull. Soc. Chim. biol. **32**, 1067 (1950). E. Müller, Würzburg

Prothrombin. *Zur Methodik der Bestimmung des Prothrombins im Blut.* Nach Durchführung von 128 Versuchen kommen Je. L. Beljaeva und W. A. Gavrilova[1] zur Folgerung, daß der Prothrombin-Index im Blut nach V. N. Tugolukov am empfindlichsten bei Verwendung von Thromboplastin bestimmt werden kann, das vom Leningrader Inst. für Blutumfüllung hergestellt wird, während das Standard-Thromboplastin nach Fermi und das Tropfverfahren von D. P. Borovskaja etwas weniger empfindlich arbeiten, was wiederum von der Redaktion der Zeitschrift bestritten wird.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 18 (1958) [Russisch]. Pediatr. Med. Inst., Therapeut. Fakultätsklinik, Leningrad (UdSSR). A. v. Wilpert

Technik der Mikrobestimmung des Blut-Prothrombins. N. A. Erykalov[1] empfiehlt folgende *Arbeitsweise* für die Blutentnahme aus dem Finger: Man füllt in 2 Agglutinations-Reagensgläser mit einer mit 0,1 m Natriumoxalatlösung gewaschenen Mikrobürette je 0,03 ml dieser Lösung, entnimmt sodann mit derselben Pipette das Blut, füllt in jedes der Gläschen je 0,27 ml Blut, schüttelt leicht und setzt die Gläschen in Zentrifugengläschen (mit Watteeinlage), zentrifugiert 5—10 min, wonach man leicht je 0,1 ml Plasma für die Prothrombinbestimmung entnehmen kann.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 18—19 (1958) [Russisch]. A. v. Wilpert

Bei der Bestimmung der Prothrombinzeit unter verschiedenen koagulationsbegünstigenden Bedingungen wird von A. P. Ryžova[1] die kürzeste Prothrombinzeit bei einer 20%igen Vaccinelösung beobachtet; unverdünnte Vaccine hemmt die Koagulation und verlängert die Zeit. Zusatz von 1%iger Carbolsäurelösung zur 20%igen Vaccine beeinflußt die Prothrombinzeit nicht, Zusatz von $CaCl_2$ kürzt sie, und zwar optimal bei einer 0,14%igen $CaCl_2$-Lösung. Das Temperaturoptimum für die Koagulation liegt bei 36—37° C. Versuche ergeben ferner, daß eine Vollblutprobe (Citratblut) praktisch während 4 Std eine konstante Prothrombinzeit aufweist; nach 24stündigem Aufbewahren verlängert sich diese Zeit merklich.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 19 (1958) [Russisch]. Sanatorium „Barvich" des Gesundheitsministeriums der UdSSR. A. v. Wilpert

Zur Titration der Thrombokinase bei Bestimmung des Blut-Prothrombins findet W. Je. Kizina[1], daß die „antirabische" Vaccine nach Fermi vor der Thrombokinase aus menschlichem Gehirn den Vorzug verdient, da sie leichter zu gewinnen und bequemer ist. Man verdünne die Vaccine nicht zu stark, da sie temperaturempfindlicher wird, am besten 1:5 (Präparate aus Odessa und Charkow); ihre Aktivität hält sich 4 Monate unverändert.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 19—20 (1958) [Russisch]. Lipetzker Gebiets-Krankenhaus (UdSSR). A. v. Wilpert

Über die chromatographische Isolierung von Plasma-Prothrombin- und trans-α-Glucosylase berichtet K. D. Miller[1]. Aus verdünntem Rinderplasma wird nach W. H. Seegers, E. C. Loomis und J. M. Vandenbelt[2], sowie W. H. Seegers[3] ein Gemisch aus Prothrombin (PT) und trans-α-Glucosylase (TG-ase) dargestellt. Gute Trennung der beiden Proteine voneinander wie von Verunreinigungen erzielt man mit Austauschersäulen. — *Ausführung.* 105 mg PT/TG-ase-Gemisch löst man in 4,0 ml 0,1 m Natriumphosphatpufferlösung von p_H 5,6 und fügt $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ m Mol Diisopropylfluorphosphat hinzu. Man bringt eine 2,2 × 60 cm große Säule von Amberlite IRC-50 (XE-64) mit 0,1 m Phosphatpufferlösung von p_H 5,95 ± 0,05, die bezüglich Na^+ 0,117 n ist, sorgfältig ins Gleichgewicht. Auf die Säule gibt man 2,7 ml (70,7 mg) obiger Eiweißlösung und wäscht mit 2 Pufferportionen (p_H 5,95) in die Säule ein. Die Entwicklung erfolgt mit der gleichen Pufferlösung bei einer Durchflußrate von 9 ml/Std in 1,0 ml-Fraktionen. In den Fraktionen 98—100 erscheint TG-ase scharf getrennt von dem in den Fraktionen 109—120 auftretenden PT. Das so gewonnene PT ist homogen (Ultrazentrifuge, immunchemische Untersuchung) und besitzt eine Aktivität von 33000—34000 Iowa-E/mg Tyrosin und 2000 E/mg Trockengewicht. Die TG-ase ist ein hochgereinigtes α_1-Globulin, das Oligosaccharide aus Maltose synthetisiert und Amylose abbaut.

[1] J. biol. Chemistry **231**, 987—995 (1958). State Dep. Health, Albany, New York (USA). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **6**, 85 (1945). — [3] Rec. Chem. Progress. **13**, 143 (1952). E. Müller, Würzburg

Zur Unterscheidung der verschiedenen biologischen normalen und pathologischen Porphyrine dient die Zahl der sauren Gruppen im Molekül. Weil sich diese mit der gewöhnlichen Papierelektrophorese nicht erfassen lassen, entwickelt L. Eriksen[1] eine Agarmethode. Dazu werden 0,5—1,0% Agar in Veronalpuffer (Ionenstärke 0.05; p_H 8,6) gelöst und in einen Trog von 50 cm Länge, 18 cm Breite und 1,5 cm Höhe ausgegossen. Die erstarrte Gelschicht wird durch Filtrierpapierstreifen mit den Elektrolytabteilungen der Apparatur verbunden. Die Porphyrine werden in hoher Konzentration in kleine Höhlungen des Gelfilmes gebracht, die durch Ansaugen mit einer Pasteurpipette erhalten werden. Dann wird der Trog mit einer Glasplatte bedeckt und die Spannung angelegt. Am besten wird die Elektrophorese bei +4°C durchgeführt, um eine Verflüssigung des Agarfilmes zu vermeiden. Bei 300 Volt und einer Filmdicke von 2—5 mm wird eine vollständige Auftrennung von Porphyrinen mit 8—3 sauren Gruppen in 10—12 Std erreicht. Die Entwicklung des Elektropherogramms geschieht einfach durch UV-Bestrahlung. Außerdem läßt sich ein Abdruck mit Papier herstellen; es muß dabei darauf geachtet werden, daß sich keine Luftblasen zwischen Papier und Agarschicht bilden. Das gleichmäßig angefeuchtete Papier wird dann abgenommen und ebenfalls im UV-Licht geprüft.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 39—41 (1958). Univ. Oslo (Norwegen). B. Rossmann

Zur Bestimmung des direkt mit Alkohol fällbaren Bilirubins und der so nicht fällbaren Fraktion aus Serum arbeitet A. Pittera[1] ein einfaches und schnelles Verfahren aus, das genügend exakte Ergebnisse liefert, wie der Vergleich mit der Extraktionsmethode (mehrfaches Auswaschen mit Alkohol) bewiesen hat[2]. Das Kennzeichnende der Methode ist in der Verdünnung des Serums mit 0,025 n Salzsäure und 95 vol-%igem Äthanol zu sehen, von denen solche Mengen zugegeben werden, daß die Serumproteine in einem instabilen Gleichgewicht bleiben. Durch Salzzusatz bewirkt man Fällung der Proteine und des an sie gebundenen Farbstoffs, die man durch Zentrifugieren entfernt. Das direkte Bilirubin ermittelt man in wäßrigem

Medium bei niedrigem p_H-Wert: 0,5 ml Serum versetzt man mit 0,5 ml Diazoreagens und 4 ml 0,025 n Salzsäure. Nach photometrischer Ablesung der durch Entwicklung des Azofarbstoffs erhaltenen Färbung fügt man zu dieser Lösung 1 ml Salzsäure und nach und nach 4 ml 95 vol.-%iges Äthanol zu, um das Bilirubin indirekt mit dem Diazoreagens zur Reaktion zu bringen und die Werte des Gesamtblutbilirubins zu liefern. Durch diesen Alkoholzusatz bleibt die Lösung völlig klar und besitzt einen p_H-Wert von etwa 2. Hinzufügen von 1 ml 12%iger Natriumsulfatlösung führt sofort zu völliger Enteiweißung. Den mehr oder weniger gemäß der vorhandenen Menge an mit Alkohol fällbaren Bilirubin gefärbten Niederschlag zentrifugiert man ab. Die verbleibende klare Flüssigkeit ist weniger gefärbt und frei von Proteinen; weiterer Salz- und Alkoholzusatz hat keinerlei Fällung zur Folge. Die Menge an direkt mit Alkohol fällbarem Bilirubin berechnet man durch Subtraktion der Photometerwerte der mit Natriumsulfat behandelten Lösung in mg-% Bilirubin von den Werten des Gesamtblutbilirubins. Die Differenz zwischen direkt faßbarem Gesamtbilirubin und dem direkt alkoholfällbaren ergibt die Menge an direkt nicht alkoholfällbarem in der Lösung verbleibendem Bilirubin.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **34**, 710—713 (1958). Univ. Catania (Italien). — [2] Pittera, A.: Bull. Soc. med. Chir. **25**, 733 (1957); **26**, 149 (1958). H. Freytag

Über eine Methode zur Bestimmung von Histamin (Hi) in Blut und Harn durch Adsorption an einem Austauscher berichten H. Dunér und B. Pernow[1]. Es handelt sich dabei um eine Modifikation einer früher von den beiden Autoren mitgeteilten Methode[2], wodurch jetzt störende Einflüsse von 5-Hydroxytryptamin (5HT), Acetylcholin (ACh), Substanz P (SP) und Kalium ausgeschaltet werden, die sonst die biologische Bestimmung am Meerschweinchenileum stören können. Die K-Salze werden mit Alkohol-Aceton gefällt, SP wird von Amberlite IRC-50 nicht adsorbiert. Hi, ACh und 5HT werden dagegen von dem Austauscher zurückgehalten[2], erscheinen aber auch in der gleichen Eluatfraktion. Störende Einflüsse, die ACh bewirkt, können durch Atropin, und die von 5HT durch Dehydroergotamin, die man der Badflüssigkeit zusetzt, ausgeschaltet werden. Die Hi-Wirkung läßt sich außerdem durch Anwendung eines Antihistaminicums genau begrenzen. — *Ausführung.* 15 ml *Venenblut* mischt man unmittelbar mit 100 ml Wasser, schüttelt, setzt die 4fache Menge Aceton hinzu, rührt, filtriert und verjagt das Aceton im Vakuum auf kochendem Wasserbad. Den Rückstand bringt man auf p_H 6,5, schickt ihn über eine 10 × 80 mm Säule von Amberlite IRC-50. Nach Adsorption säuert man die Säule mit 1 n Salzsäure an und eluiert anschließend mit 0,01 n Salzsäure. Nach Neutralisieren mischt man das Eluat mit 10 Teilen Alkohol-Aceton (1:1) und beläßt 2 Std bei −15°C. Den Niederschlag zentrifugiert man ab, verjagt Alkohol-Aceton im Vakuum und benutzt den Rückstand zur biologischen Bestimmung nach[2]. Mit *Serum* verfährt man entsprechend. *Blutkörperchen* schüttelt man mit 4 Volumteilen Äther, zerstört sie zusätzlich noch durch Zerreiben, fügt 2 ml Wasser zu und verdampft aus der Ätherphase den Äther im Vakuum. Den Rückstand behandelt man nach[2]. — Folgende Werte werden gefunden: Im *Serum* 0,6—2,8 µg/100 ml Blut (Mittel 1,29 ± 0,17), in *Blutkörperchen* 1,0—4,6 µg/100 ml Blut (Mittel 2,66 ± 0,33), *Gesamtblut* 1,5—8,8 µg/100 ml Blut (Mittel 4,46 ± 0,37), im *hydrolysierten Gesamtblut* 2,1—8,3 µg/100 ml Blut (Mittel 4,15 ± 0,39), somit fehlt gebundenes Hi. — Bei der Hi-Bestimmung im *Harn* verfährt man entsprechend unter Verwendung einer Menge von 100 ml[2].

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 233—240 (1958). Karolinska Sjukh., Stockholm (Schweden). — [2] Dunér, H., u. B. Pernow: Scand J. clin. Lab. Invest. **8**, 296 (1956). E. Müller, Würzburg

Eine spektralphotometrische Methode zur Analyse der Purine und Pyrimidine von Nucleinsäuren *und ihre Anwendung auf die Bestimmung der Nucleinsäuren im Fischsperma* beschreiben C. F. Emanuel und I. L. Chaikoff[1]. Die Methode von H. S. Loring[2] und Mitarb., bei der die Purine der Ribonucleinsäure bei p_H 1 als Silbersalze von den Pyrimidinen abgetrennt werden, wird hier auf die Desoxyribonucleinsäuren angewandt. Der günstigste p_H-Bereich für die Fällung der Silbersalze liegt bei p_H 2,0—2,7. — *Ausführung.* 10 mg der Desoxyribonucleinsäure werden zur Hydrolyse in 200 μl 10 n Perchlorsäure gelöst und 1 Std in einem verschlossenen Zentrifugenglas (15 ml) auf 100° C erhitzt. Nach Abkühlung setzt man 5,0 ml Wasser zu und zentrifugiert. 1 ml der überstehenden Flüssigkeit wird auf 50 ml aufgefüllt und die Gesamtextinktion bei 262 und 280 mμ bestimmt. — In einem 5 ml-Becherglas wird 1 ml der gleichen Flüssigkeit mit 1 ml 10%iger Silberperchloratlösung versetzt und mit 0,75 n Natronlauge auf p_H 2,0—2,7 (p_H-Meter) gebracht. Nach dem Zentrifugieren werden 2,0 ml der überstehenden Flüssigkeit nach Zugabe eines Tropfens konz. Perchlorsäure auf 25 ml aufgefüllt und die Extinktion der darin enthaltenen Pyrimidine bei 250, 262 und 280 mμ bestimmt. Die Differenz zur Gesamtextinktion (bei 262 und 280 mμ) ergibt den Gehalt an Purinen. Aus diesen 5 Extinktionswerten kann die Konzentration von *Thymin* (Wellenlänge/molare Extinktion: 250/5100, 262/—, 280/4030), Cytosin (250/2976, 262/—, 280/9600), Guanin (250/—, 262/7842, 280/6866) und Adenin (250/—, 262/12940, 280/4608) errechnet werden. Die Desoxyribonucleinsäuren in den Spermien fünf verschiedener Salmarten werden untersucht.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **28**, 550—561 (1958). Univ. School Med., Berkeley, Calif. (USA). — [2] Loring, H. S., J. L. Fairley, H. W. Bortner und H. L. Seagram: J. biol. Chemistry **197**, 809 (1952). Ursula Baumann

Zur Untersuchung von Harnsteinen schlagen A. Prieto und J. Mosquera[1] Tüpfelreaktionen vor, die den klassischen Methoden in der Genauigkeit entsprechen, jedoch schneller und leichter durchzuführen sind. — *Arbeitsweise.* Der Stein wird organoleptisch geprüft, halbiert, mikroskopisch auf seinen Bau hin betrachtet und eine kleine Probe durch Verbrennen auf den organischen Gehalt geprüft. Der Rückstand wird in Salzsäure (1:1) gelöst, wobei auf die Entwicklung von CO_2 geachtet wird. — 2 Tropfen der salzsauren Lösung werden in einer Porzellanschale mit einem Tropfen konz. Salpetersäure versetzt, zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit einigen Tropfen konz. Ammoniak in der Kälte versetzt. *Harnsäure oder Uranate* geben eine purpurrote Färbung, die auf Zusatz von Kalilauge in Violett umschlägt. — Die Anwesenheit von *Ammoniak* wird in einem Tropfen der salzsauren Lösung mit Nesslers Reagens geprüft. — *Kalium* wird nachgewiesen, indem 2 Tropfen der salzsauren Lösung mit 1 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung, 1 Tropfen 0,1 m ÄDTA-Lösung, 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung sowie Natronlauge bis zur Rotfärbung versetzt und zur Trockne gebracht werden. Der kalte Rückstand wird mit 4 Tropfen einer Pufferlösung von p_H 2 (10,504 g Citronensäure in 100 ml 1 n Natronlauge gelöst, auf 500 ml verdünnt; 30,9 ml dieser Lösung werden mit 69,1 ml 0,1 n Salzsäure gemischt) und dann 2 Tropfen der stabilisierten Natriumtetraphenyloboratlösung (20 ml einer 3%igen Lösung von Natriumtetraphenyloborat in einer Pufferlösung vom p_H-Wert 9 aus 85 ml 1,91%iger Boraxlösung und 15 ml 0,1 n Salzsäure werden auf 100 ml verdünnt) versetzt. Bei positiver Reaktion entsteht ein milchig weißer Niederschlag. — *Oxalat.* 2 Tropfen der salzsauren Lösung werden mit einem Körnchen Zn versetzt. Nach einigen Minuten entfernt man das übriggebliebene Zn, versetzt mit 1 Tropfen 1%iger Phenylhydrazinhydrochloridlösung, engt zur Trockne ein und gibt zum kalten Rückstand je 1 Tropfen konz. Salzsäure und 10%ige Wasserstoffperoxydlösung. Eine rosa Färbung nach 3—4 min gibt die Anwesenheit von Oxalat an. —

Na wird mit Zinkuranylacetatlösung nachgewiesen. — *Phosphat.* Ein Tropfen der neutralisierten Lösung wird mit je 1 Tropfen einer Ammoniummolybdatlösung (5 g Ammoniummolybdat werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 35 ml Salpetersäure [D 1,2] versetzt), einer Benzidinlösung (0,05 g in 10 ml Eisessig, verdünnt auf 100 ml) und 2 n Ammoniak versetzt. Eine blaue Färbung zeigt die Gegenwart von Phosphaten an. — *Ca und Mg* werden durch Murexidreaktion und Eriochromschwarzreaktion nachgewiesen.

[1] Laboratorio (Granada) **26**, 327—336 (1958). IRMGARD PFITZER

Über die Identifizierung von Meprobamat durch Chromatographie auf Chromatographierplatten („Chromatoplates") berichten A. FIORI und M. MARIGO[1]. Da der papierchromatographische Nachweis[2] von 2-Methyl-2-n-propyl-1,3-propandioldicarbaminat = Meprobamat (M) *in Blut und Harn* zu wenig spezifisch und Papier als Träger ungeeignet ist, benutzen Verff. die Chromatoplates nach R. H. REITSEMA[3], modifiziert von E. DEMOLE[4]. — *Ausführung.* 54 ml Wasser gibt man zu einer Mischung aus 28,5 g Kieselsäure + 1,5 g Reisstärke, erhitzt bis fast zum Kochen, verdünnt mit 20—30 ml Wasser und erhitzt für einige Minuten auf die gleiche Temperatur. Nach Abkühlen gießt man 10 ml der Suspension in die Mitte einer Glasplatte von 17 × 11 × 0,2 cm, verteilt sie mit einem Spatel über die Oberfläche und macht sie durch horizontale Bewegung der Platte homogen. Man läßt einige Stunden bei Raumtemperatur trocknen, erhitzt zur Aktivierung 30 min auf 100—105° C und bewahrt die Platten über wasserfreiem Calciumchlorid auf. Zur Isolierung von M versetzt man 5 ml Harn in einem Glasstopfenzentrifugenglas mit 0,2 ml 1 n Natronlauge, schüttelt kräftig mit 10 ml Äther, zentrifugiert, dekantiert den Äther und versetzt ihn mit 60 mg Aktivkohle. Nach Schütteln filtriert man, verdampft den Äther unter einem Luftstrom und nimmt den Rückstand in 0,1 ml Äthanol auf, von dem man schnell bekannte Mengen unter einem Luftstrom zum Start aufträgt. Im aufsteigenden Verfahren entwickelt man etwa 2 Std mit Cyclohexan-abs. Äthanol (85:15). Die Lösungsmittelfront ist dann 10—11 cm gestiegen. Sobald die Platten an der Luft getrocknet sind, besprüht man sie leicht mit konz. Schwefelsäure (Sprühapparat[5]), erhitzt 2—3 min im Trockenschrank bei 110—115° C, besprüht leicht mit Wasser und erhitzt wieder, bis gelbe Flecken von M erscheinen. Ihr R_f-Wert ist etwa 0,30. Mit der Front wandern Flecken einer unbekannten Substanz, die violett werden. — Zur *Bestimmung* schneidet man die Flecken aus, gibt 1 ml Wasser zu, schüttelt, versetzt mit 1 ml einer 0,2%igen Lösung von Hydrochinon in konz. Schwefelsäure[2], erhitzt 20 min auf dem siedenden Wasserbad und mißt anschließend die erhaltene Gelbfärbung bei 420 mμ.

[1] Nature (London) **182**, 943—944 (1958). Univ. Padua (Italien). — [2] RIEBELING, C.: Arzneimittel-Forsch. **7**, 181 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 960 (1954); vgl. diese Z. **145**, 449 (1955). — [4] J. Chromatography (Amsterdam) **1**, 24 (1958); vgl. diese Z. **164**, 413 (1958). — [5] KIRCHNER, J. G., J. M. MILLER und G. J. KELLER: Analyt. Chemistry **23**, 420 (1951); vgl. diese Z. **136**, 370 (1952).

E. MÜLLER, Würzburg

Zur quantitativen Bestimmung von Sialinsäuren in biologischem Material (*Körperflüssigkeiten* und *Gewebe*) empfiehlt L. SVENNERHOLM[1] eine Methode, bei der die Probe in schwefelsaurer Lösung hydrolysiert wird und die freigesetzten Sialinsäuren mit Hilfe der Säulenchromatographie von nahezu allen störenden Verbindungen abgetrennt werden, um anschließend im Eluat nach der Resorcinmethode[2] colorimetrisch bestimmt zu werden. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit etwa 25—200 μg Sialinsäuren wird in einem Reagensglas mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 5 ml 0,1 n Schwefelsäure 1 Std bei 80° C hydrolysiert. Die Hydrolyse wird gleichzeitig auch mit einer zweiten Probe 1 Std bei 90° C mit 5 ml 0,05 n Schwefelsäure durchgeführt.

(Im allgemeinen werden nach beiden Hydrolyseverfahren übereinstimmende Ergebnisse erzielt, bei der Analyse von Nieren- und Leberproben werden jedoch unterschiedliche Werte erhalten, die z.T. bis zu 10% voneinander abweichen.) Bei der Analyse von Lipoidextrakten löst man die Lipoide unter Erwärmen in 0,5 bis 1,0 ml Methanol und versetzt danach tropfenweise mit der Schwefelsäure. — Die erhaltenen Hydrolysate werden auf Raumtemperatur abgekühlt und durch eine Austauschersäule (Länge 20,0 cm; ∅ 0,7 cm) filtriert, die bis zu einer Höhe von 6,0 cm mit Dowex 2-X 8 (200—400 mesh, Acetatform) und darüber mit einer 0,5 cm hohen Sandschicht bepackt ist. [Falls die Probe mehr als 1 mÄquiv. anorganischer Kationen enthält, läßt man die Hydrolysate vorher eine Austauschersäule (20,0 × 0,7 cm) passieren, die bis zu einer Höhe von etwa 5 cm mit Dowex 50-X 8 (100—200 mesh, H-Form) bepackt ist.] Man wäscht die Säule zunächst 2 mal mit je 5 ml dest. Wasser und eluiert dann die Sialinsäuren mit 8 ml 1 m Essigsäure-Natriumacetatpufferlösung, p_H 4,6 (bei der Analyse von Gewebehydrolysaten werden gleichzeitig mit den Sialinsäuren auch Riboseester vom Harz gelöst). Die Eluate werden in 10 ml-Meßkolben aufgefangen und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile (2 ml) der erhaltenen Lösungen werden in Zentrifugengläsern (16 × 120 mm) mit 2 ml Resorcinlösung versetzt (man löst 0,2 g des Reagenses in 10 ml dest. Wasser, fügt 80 ml konz. Salzsäure und 0,25 ml 0,1 n Kupfersulfatlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml). Man erhitzt das Reaktionsgemisch 15 min im kochenden Wasserbad, kühlt anschließend unter fließendem Wasser, gibt 5 ml Isoamylalkohol zu, schüttelt kräftig, kühlt 10 min im Eiswasserbad, zentrifugiert und mißt die Extinktion der organischen Phase bei 580 mμ und (bei Gegenwart von Riboseestern) 450 mμ unter Verwendung 50 mm-Mikroküvetten. Die von den Riboseestern bei 580 mμ hervorgerufene Teilextinktion kann auf Grund der Extinktionsmessung bei 450 mμ errechnet werden. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Bei jeder Versuchsreihe werden gleichzeitig auch Standardlösungen mit jeweils 100 und 200 μg N-Acetylsialinsäure in der beschriebenen Weise analysiert. Die Genauigkeit der Methode ist mit ±1,4% angegeben.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 547—554 (1958). Univ. Gotenburg (Schweden). — [2] Svennerholm, L.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **24**, 604 (1957); vgl. diese Z. **163**, 463 (1958). K. Machner

Die quantitative Bestimmung von N-Acetylneuraminsäure (N-Acetylsialinsäure) und N-Glykolylsialinsäure nach papierchromatographischer Trennung wird von E. Svennerholm und L. Svennerholm[1] beschrieben. Die Trennung wird mit einem Laufmittel aus n-Butanol, n-Propanol und 0,1 n Salzsäure (1:2:1) auf Whatman-Papier Nr. 1 vorgenommen, das zuvor mit 0,1 n Salzsäure, Wasser und einer Mischung aus Chloroform und Methanol (1:1) gewaschen worden ist. Ein Teil des entwickelten Chromatogramms wird zur Lokalisierung der Flecken mit Resorcinreagens oder mit Ehrlichs Reagens besprüht und zur Farbentwicklung 10—15 min lang auf 100° C erwärmt. Ehrlichs Reagens gibt auf gelbem Grund mit der Acetylverbindung einen blauvioletten Fleck; mit der Glykolylverbindung einen rotvioletten Fleck. Mit dem Resorcinreagens erhält man braunviolette Flecken auf rosafarbenem Grund. Aus dem nicht angefärbten Teil des Chromatogramms werden die Abschnitte, die die N-Acetylneuraminsäure und die N-Glykolylneuraminsäure enthalten, herausgeschnitten, zerkleinert und durch 2stündiges Stehen mit je 5 ml Wasser eluiert. In den abzentrifugierten Lösungen werden N-Acetylneuraminsäure bzw. N-Glykolylneuraminsäure mit Hilfe der Resorcinreaktion photometrisch bestimmt. Der Fehler ist mit 3% angegeben. Mit diesem Verfahren ist nachgewiesen worden, daß in menschlichem Blutserum nur die Acetylverbindung auftritt; im Serum von Schafen werden beide Substanzen gefunden. — *Ehrlichs Reagens.*

0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 5 g Trichloressigsäure werden in 20 ml Äthanol-Wassermischung (1:1) gelöst und mit 60 ml n-Butanol verdünnt. — *Resorcinreagens.* 1 g Resorcin und 15 g Trichloressigsäure werden in 20 ml einer Äthanol-Wassermischung (1:1) gelöst, die zuvor mit 0,2 ml einer 0,1 m Kupfersulfatlösung versetzt worden ist, und dann mit 60 ml n-Butanol verdünnt.

[1] Nature (London) **181**, 1154—1155 (1958). Univ. Gotenburg (Schweden).
H. Hartkamp

Über den Enzymnachweis mit der chromatographischen Pinselmethode berichtet M. Rohdewald[1]. Es handelt sich um die Anwendung der früher beschriebenen Methodik[2,3] auf die Isolierung von *Amylase (I)*, *Esterase (II)*, *Phosphorylase (III)*, α-Glucosidase *(IV)* und β-Glucosidase *(V)*. Die Methode beruht darauf, daß man mit dem Farbreagens (Substrat) einen Pinselstrich über die Längsachse der Säule führt. Nach kurzer Inkubationszeit zeigen sich die Zonen durch entsprechende Reaktionen. Zur Anwendung gelangen Säulen von 5—7 cm Höhe und 1,7 cm ∅ aus Alorco-Tonerde, Grad F, 200 mesh, mit 20% Celite Nr. 535 vermischt und bei IV aus Aluminiumoxyd (Woelm, Eschwege) mit nur 10% Celite. Für II aus Kaninchenleber gibt Verf. ein neues Verfahren zum Sichtbarmachen der Adsorptionszone auf der Säule mit der Pinselmethode an, die der Histologie[4] entnommen ist. Sie beruht darauf, daß *Indoxylacetat* (IA) von II hydrolysiert wird und das freiwerdende Indoxyl mit dem Luftsauerstoff Indigo bildet. Mit einer 0,1%igen Suspension von IA in 0,2 m Phosphatpufferlösung (pH 7,0) führt man längs der herausgedrückten Säule einen Pinselstrich. Nach 5—10 min ist die Adsorptionszone (oben 1,5 cm) blau. In entsprechender Weise werden I, III, IV und V adsorbiert und nach bekanntem Verfahren sichtbar gemacht. Für jedes der Fermente sind 1—2 Beispiele angeführt, in denen Einzelheiten über Adsorption und Elution angegeben sind. Es lassen sich 24% (V) bis 92% (I) der Fermentaktivität eluieren. Während I und II zweimal nacheinander mit nur geringem Aktivitätsverlust adsorbiert und eluiert werden können, vertragen III—V nur einmalige Adsorption.

[1] Enzymologia (Den Haag) **19**, 16—21 (1958). Physiol.-chem. Inst., Univ. Bonn (Deutschland). — [2] Zechmeister, L., u. M. Rohdewald: Enzymologia (Den Haag) **13**, 388 (1949). — [3] Rohdewald, M., u. L. Zechmeister: Enzymologia (Den Haag) **15**, 109 (1951). — [4] Barrnett, R. J., u. A. M. Seligman: Science **144**, 579 (1951). E. Müller, Würzburg

Eine Übersicht über Möglichkeiten zur Gewinnung von Enzymen und ihre analytische Verwendung gibt G. de la Fuente[1] (52 Literaturzitate). Einige Beispiele, die im Laboratorium erprobt worden sind, werden angeführt: Gewinnung von Hexokinasen, weiteren Kinasen und von Glucoseoxydase, Gewinnung von Enzymen, die Oligosaccharide hydrolysieren, Bestimmung von Keto- und Aminosäuren mit Decarboxylasen, Bestimmung von Coenzymen mit Hilfe von spezifischen Proteinen (Apoenzymen), Bestimmung von Purinen und Pyrimidinen (Guanin, Hypoxanthin und Xanthin, Adenosin), Bestimmung von Harnstoff, Gluconsäure, Äthanol, Acetat, Formiat und Glutathion.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 121—136 (1958). Biol. (C.S.I.C.) Madrid (Spanien).
Irmgard Pfitzer

Die Bestimmung von Aldolasedehydrase, Milchsäuredehydrase, Äpfelsäuredehydrase in menschlichem Blutserum und verschiedenen Organteilen von Albinoratten führen L. Petronio und S. Sartori[1] durch. Für das Blutserum finden Verff. folgende Normalwerte: Aldolasedehydrase 5,80 ± 0,5 E/ml nach Bruns[2], Milchsäuredehydrase 140—574 E (Mittelwert 276 ± 16) nach Wroblewski[3], Apfelsäuredehydrase 38—198 E (Mittelwert 95) nach Wroblewski[3]. Alter

und Geschlecht spielen keine Rolle. Eine Tabelle gibt Aufschluß über die überhöhten Werte genannter Enzyme bei verschiedenen Krankheiten. — *Ausführung. Aldolase-dehydrasebestimmung.* In 2 kleine Gefäße (Versuch und Blindversuch) gibt man 0,6 ml vollkommen reines Serum, 1,05 ml 2,4,6-Trimethylpyridinlösung (100 ml 1,21%ige wäßrige Trimethylpyridinlösung +25 ml 7,17%ige Hydrazinsulfatlösung +25 ml 0,0416%ige Natriummonojodacetatlösung + 25 ml Wasser) und zur Versuchslösung 0,15 ml einer frisch hergestellten 0,1 m Fructose-1,6- diphosphatlösung (637 mg Bariumsalz [Boehringer] werden in 10 ml schwefelsaurer Natriumsulfatlösung gelöst, auf p_H 7,4 eingestellt und zentrifugiert) schüttelt durch und stellt beide Gefäße für 1 Std in ein Wasserbad von 37° C. Dann fügt man je 1,80 ml 10%ige Trichloressigsäurelösung zu und zum Blindwert jetzt auch 0,15 ml Fructoselösung. Man schüttelt um, filtriert, nimmt 1 ml des Filtrats und gibt 1 ml 0,75 n Natronlauge zu und läßt 10 min bei Normaltemperatur stehen. Dann fügt man zu beiden Proben 1,00 ml einer 0,1%igen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure, stellt 10 min ins Wasserbad von 37° C, gibt den Inhalt in ein Meßkölbchen von 25 ml und füllt mit 0,75 n Natronlauge auf. Nach 10 min liest man bei 520 mμ gegen den Blindwert die Intensität im Spektrophotometer ab. —*Milchsäure-dehydrasebestimmung.* Man verwendet möglichst frisches und sorgfältigst gereinigtes Serum. Zu 2,75 ml einer 0,05 m Phosphatpufferlösung (100 ml einer Mischung aus ein- und zweibasischer Kaliumphosphatlösung werden mit 55 mg Na-Salz der Brenztraubensäure versetzt) gibt man 0,05 ml einer wäßrigen 0,005 m DPN-H_2-Lösung (reduziertes Diphosphopyridinnucleotid [Boehringer]) und 0,20 ml des zu untersuchenden Serums. Alle Lösungen kommen aus einem Wasserbad von 25° C. Man mischt gut mit einem Glasstab und läßt 3—4 min rühren. Dann mißt man bei 340 oder 366 mμ 4—5 mal im Abstand von 1 min gegen bidest. Wasser. — *Äpfelsäuredehydrasebestimmung.* Man gibt zu 2,65 ml 0,1 m Phosphatpufferlösung (Gemisch aus ein- und zweibasischem Kaliumphosphat, p_H 7,5) 0,05 ml wäßrige 0,005 m DPN-H_2 - Lösung, mischt und gibt 0,2 ml des zu untersuchenden Serums hinzu. Man mischt gut mit einem Glasstab und stellt für 10 min in ein Wasserbad von 25° C. Dann fügt man 0,10 ml 0,007 m Oxalessigsäurelösung zu und mischt. Nach 4 min wird bei 340 oder 360 mμ gegen bidest. Wasser gemessen. Man liest 4—5 mal in Intervallen von 1 min ab.

[1] Laboratorio (Granada) **26**, 301—336 (1958). — [2] Bruns, F. H., u. W. Jacobs: Klin. Wschr. **32**, 1041 (1954). — [3] Wroblewski, F.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, Suppl. XXXI, 201 (1957). — Wroblewski, F., u. J. S. La Due: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **90**, 210 (1955). — Wroblewski, F., P. Ruegsegger u. J. S. La Due: Science **123**, 1122 (1956). Irmgard Pfitzer

Berichtigungen

In der Arbeit von E. Stengel und G. Riemer[1] *Beitrag zur photometrischen Endpunktsbestimmung bei der komplexometrischen Titration des Calciums und des Magnesiums* muß es auf Seite 120, Zeile 6 heißen: 1,0 cm Breite statt 10 cm Breite.

In der Arbeit von W. Radmacher und A. Hoverath[2] „*Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs organischer Substanzen*" soll auf Seite 338 in der Tab. 1 der Strich um eine Zeile tiefer gesetzt werden und zwar unter:

— durch S verursacht, gravimetrisch $2 \cdot 5\% = 10\% \ldots$

Auf Seite 341, in der Tab. 2, sind die maßanalytischen und gravimetrischen Werte für Thioharnstoff vertauscht worden. In der maßanalytischen Spalte muß es 0,74, in der gravimetrischen Spalte 0,47 heißen.

[1] Diese Z. **167**, 118—121 (1959). — [2] Diese Z. **167**, 336—342 (1959).